

ผลของชั้นเคลือบ TiN ที่เตรียมจากวิธีการเคลือบไอทางกายภาพแบบ DCMS และ HiPIMS ต่อความ
ต้านทานการกัดกร่อนของ Ti-6Al-4V ที่ขึ้นรูปด้วยวิธีการพิมพ์สามมิติ



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการและวัสดุ ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2563
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Effect of TiN coatings prepared by DCMS and HiPIMS on corrosion resistance of 3D
printed Ti-6Al-4V



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Metallurgical and Materials Engineering
Department of Metallurgical Engineering
FACULTY OF ENGINEERING
Chulalongkorn University
Academic Year 2020
Copyright of Chulalongkorn University

| | |
|---------------------------------|--|
| หัวข้อวิทยานิพนธ์ | ผลของชั้นเคลือบ TiN ที่เตรียมจากวิธีการเคลือบไอทาง กายภาพแบบ DCMS และ HiPIMS ต่อความต้านทานการ กัดกร่อนของ Ti-6Al-4V ที่ขึ้นรูปด้วยวิธีการพิมพ์สามมิติ |
| โดย | น.ส.สุรดา นิสัยมัน |
| สาขาวิชา | วิศวกรรมโลหการและวัสดุ |
| อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก | รองศาสตราจารย์ ดร.ปฐมา วิสุทธิพิทักษ์กุล |
| อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม | ดร.ปิติชน กล่อมจิต |

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

| | |
|---|---------------------------------|
| | คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์ |
| (ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล) | |
| คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ | ประธานกรรมการ |
| | |
| (ศาสตราจารย์ ดร.กอบบุญ หล่อทองคำ) | |
| | อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก |
| (รองศาสตราจารย์ ดร.ปฐมา วิสุทธิพิทักษ์กุล) | |
| | อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม |
| (ดร.ปิติชน กล่อมจิต) | |
| | กรรมการ |
| (อาจารย์ ดร.จิราภรณ์ คำวรรณะ) | |
| | กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย |
| (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พิษณุ พูลเจริญศิลป์) | |

สุรดา นิสัยมัน : ผลของชั้นเคลือบ TiN ที่เตรียมจากวิธีการเคลือบไอทางกายภาพแบบ DCMS และ HiPIMS ต่อความต้านทานการกัดกร่อนของ Ti-6Al-4V ที่ขึ้นรูปด้วยวิธีการพิมพ์สามมิติ. (Effect of TiN coatings prepared by DCMS and HiPIMS on corrosion resistance of 3D printed Ti-6Al-4V) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.ปฐมมา วิสุทธิพิทักษ์กุล, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ดร.ปิติน กล่อมจิต

ไทเทเนียมผสม Ti-6Al-4V เป็นวัสดุทางชีวภาพที่นิยมใช้งานทางการแพทย์ที่ขึ้นรูปโดยการพิมพ์สามมิติถูกเคลือบฟิล์มบาง TiN ด้วยเทคนิค DC magnetron sputtering (DCMS) และ High power impulse magnetron sputtering (HiPIMS หรือ HPPMS) ซึ่งเป็นหนึ่งในเทคนิคการเคลือบไอทางกายภาพ (PVD) โดยเวลาในกระบวนการเคลือบผิวแตกต่างกันคือ 5, 10 และ 25 นาที เทคนิค HiPIMS เป็นเทคนิคการเคลือบผิวที่ได้รับการพัฒนามาจากเทคนิค DCMS แต่เนื่องจาก HiPIMS เกิดการไอออนไนเซชันจากพัลส์พลังงานสูง ความหนาแน่นพลังงานสูงที่ส่งไปยังวัสดุเป้าหมายนั้นอยู่ในระดับ kW/cm^2 ในขณะที่เทคนิค DCMS มีความหนาแน่นพลังงานในระดับ W/cm^2 สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางกลของชั้นเคลือบ TiN ถูกตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนภาคสนาม (FE-SEM), X-ray diffractometer (XRD), กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) และทดสอบสมบัติการยึดติด (Scratch test) พฤติกรรมการกัดกร่อนตรวจสอบด้วย electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic polarization และ Accelerated cyclic electrochemical technique (ACET) ทดสอบภายใต้สารละลายไฮเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ การเคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS นำไปสู่โครงสร้างชั้นเคลือบลักษณะอิกวิแอกซ์ที่หนาแน่นมากกว่าโครงสร้างคอลัมน์าร์จากเทคนิค DCMS และเทคนิค HiPIMS ยังนำไปสู่การเพิ่มสมบัติทางกลและสมบัติความต้านทานการกัดกร่อนที่ดียิ่งขึ้น นอกจากนี้เวลาที่ใช้ในกระบวนการเคลือบที่นานมากขึ้น นำไปสู่ความต้านทานการกัดกร่อนที่มีประสิทธิภาพมากขึ้น

สาขาวิชา วิศวกรรมโลหการและวัสดุ

ปีการศึกษา 2563

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

6170313721 : MAJOR METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING

KEYWORD: TiN, Ti-6Al-4V, 3D printing, DCMS, HiPIMS, corrosion resistance

Surada Nisaimun : Effect of TiN coatings prepared by DCMS and HiPIMS on corrosion resistance of 3D printed Ti-6Al-4V. Advisor: Assoc. Prof. Prof. PATAMA VISUTTIPITUKUL, Ph.D. Co-advisor: Dr. Pitichon Klomjit

Titanium alloy, Ti-6Al-4V is a biomaterial for medical applications due to very high biocompatibility. TiN thin films were deposited on 3D-printed Ti-6Al-4V substrate by DC magnetron sputtering (DCMS) and High power impulse magnetron sputtering (HiPIMS also know as HPPMS) which are physical vapor deposition (PVD) technique. Coating process were 5, 10 and 25 minutes. HiPIMS technique has been developed from DCMS, a high voltage energy, high power densities to the target in several kW/cm² in short pulses (impulses) at low duty cycle while DCMS technique had a power density in several W/cm². The physical properties and mechanical properties of TiN thin films were investigated by field emission scanning electron microscope (FE-SEM), x-ray diffractometer (XRD), atomic force microscope (AFM) and scratch test. Corrosion behaviors are also investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic polarization and accelerated cyclic electrochemical technique (ACET), under 1 M NaCl solution. The results indicated that HiPIMS technique promotes equiaxed structure which make possible the deposition of denser and smoother surface films than DCMS with columnar structure, leading to better corrosion resistance than DCMS. HiPIMS also exhibit better adhesion property than DCMS. In addition, the longer coating period leads to better corrosion resistance.

Field of Study: Metallurgical and Materials Engineering Student's Signature

Academic Year: 2020

Advisor's Signature

Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ไม่สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี หากขาดความช่วยเหลือและความอนุเคราะห์จากหลายฝ่าย ทั้งตัวบุคคลและองค์กรที่ให้ความสนับสนุนงานวิจัยนี้ทุกด้าน ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.ปฐมมา วิสุทธิพิทักษ์กุล และอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ดร.ปิติชน กล่อมจิต ที่กรุณาให้ความช่วยเหลือ ความเมตตา และคำแนะนำอันเป็นแนวทางที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัยและการดำรงชีวิตของผู้วิจัย ขอกราบขอบพระคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ศาสตราจารย์ ดร.กอบบุญ หล่อทองคำ อาจารย์ ดร.จิราภรณ์ คำวรรณะ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พิชญ พูลเจริญศิลป์ ที่ให้ความช่วยเหลือ ความรู้ และคำแนะนำที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัย

ขอกราบขอบพระคุณคณาจารย์ และเจ้าหน้าที่ธุรการภาควิชาวิศวกรรมโลหการทุกท่าน ที่ให้ความรู้ ความช่วยเหลือในการดำเนินงานวิจัย ตลอดจนคณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม กรมวิทยาศาสตร์บริการ ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ บริษัทเมตาคูลิ จำกัด และบริษัทไทยปาร์คเกอร์โรซิง จำกัด (สำนักงานใหญ่) ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้สถานที่และเครื่องมือทดสอบสำหรับดำเนินงานวิจัย

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัวของข้าพเจ้าที่ให้การสนับสนุน และเป็นกำลังใจแก่ผู้วิจัยตลอดมา ขอกราบขอลพระคุณครูและอาจารย์ทุกท่านที่เคยอบรมสั่งสอนตั้งแต่ออดีต ขอขอบคุณพี่และเพื่อนนิสิตมหาบัณฑิตและดุษฎีบัณฑิตทุกท่านที่ให้คำแนะนำ และความช่วยเหลือแก่ผู้วิจัยด้วยดีเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สุรดา นิสัยมัน

สารบัญ

| | หน้า |
|--|------|
| | ก |
| บทคัดย่อภาษาไทย | ก |
| | ง |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ | ง |
| กิตติกรรมประกาศ..... | จ |
| สารบัญ..... | ฉ |
| บทที่ 1 บทนำ | 1 |
| 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย..... | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์..... | 3 |
| 1.3 ขอบเขตของการวิจัย..... | 3 |
| 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ..... | 3 |
| บทที่ 2 ปรีทัศน์วรรณกรรม | 4 |
| 2.1 การกััดกร่อน | 4 |
| 2.1.1 ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี | 4 |
| 2.1.2 อุณหพลศาสตร์ของการกััดกร่อน | 5 |
| 2.1.3 จลนพลศาสตร์ของการกััดกร่อน | 6 |
| 2.2 ชีวการแพทย์..... | 13 |
| 2.3 โลหะผสมไทเทเนียม Ti-6Al-4V..... | 14 |
| 2.4 วิธีการขึ้นรูปของ Ti-6Al-4V..... | 18 |
| 2.4.1 การหล่อ (Casting)..... | 18 |
| 2.4.2 การพิมพ์สามมิติ (3D printing/Additive manufacturing) | 21 |

| | | |
|---------|--|----|
| 2.4.3 | เปรียบเทียบสมบัติของการขึ้นรูปด้วยการหล่อและการพิมพ์สามมิติ | 27 |
| 2.5 | วัสดุเคลือบไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN)..... | 27 |
| 2.6 | กระบวนการเคลือบ..... | 29 |
| 2.6.1 | DC magnetron sputtering (DCMS) | 30 |
| 2.6.2 | High power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) หรือ High power pulse magnetron sputtering (HPPMS)..... | 32 |
| บทที่ 3 | ขั้นตอนการทดลอง | 37 |
| 3.1 | วัสดุที่ใช้ในการทดลอง | 37 |
| 3.2 | วิธีการทดลอง..... | 37 |
| 3.2.1 | การเตรียมชิ้นงาน | 38 |
| 3.3 | การศึกษาคุณลักษณะของชิ้นงาน..... | 40 |
| 3.3.1 | การศึกษาโครงสร้างผลึกและเฟส..... | 40 |
| 3.3.2 | การศึกษาสัณฐานวิทยา..... | 40 |
| 3.3.3 | การตรวจสอบสมบัติทางกล..... | 40 |
| 3.3.4 | การศึกษาสมบัติการกัดกร่อน..... | 41 |
| บทที่ 4 | ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง..... | 44 |
| 4.1 | ผลการตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีของวัสดุที่ใช้ในงานวิจัย | 44 |
| 4.2 | ผลการเตรียมชิ้นงาน | 44 |
| 4.2.1 | Ti-6Al-4V ที่ขึ้นรูปด้วยการพิมพ์สามมิติ | 44 |
| 4.2.2 | การเคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS และ HIPIMS..... | 45 |
| 4.3 | ผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและความหนาชั้นเคลือบ | 46 |
| 4.3.1 | สัณฐานวิทยาของชั้นเคลือบ..... | 46 |
| 4.3.2 | ความหนาชั้นเคลือบ TiN | 51 |

| | |
|---|-----|
| 4.3.3 ความหนาแน่นของชั้นเคลือบ | 52 |
| 4.4 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของชิ้นงาน Ti-6Al-4V และชั้นเคลือบ TiN..... | 54 |
| 4.4.1 องค์ประกอบของชิ้นงาน Ti-6Al-4V และชั้นเคลือบ TiN | 54 |
| 4.4.2 Lattice parameter ของชั้นเคลือบ TiN..... | 56 |
| 4.4.3 Texture coefficient (TC) | 57 |
| 4.5 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกล | 58 |
| 4.5.1 ผลการทดสอบสมบัติการยึดติด | 58 |
| 4.6 ผลการวิเคราะห์สมบัติการกัดกร่อน | 62 |
| 4.6.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติการกัดกร่อนของชิ้นงานที่ใช้เวลาในการเคลือบผิวที่แตกต่างกัน | 62 |
| 4.6.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติการกัดกร่อนของชั้นเคลือบ TiN ที่ผ่านกระบวนการเคลือบผิวเป็นเวลา 25 นาที..... | 75 |
| 4.6.2.1 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) หลังจากแช่ชิ้นงานในสารละลาย 28 วัน | 75 |
| 4.6.2.2 Potentiodynamic polarization..... | 83 |
| 4.6.2.3 Accelerated cyclic electrochemical technique (ACET)..... | 87 |
| บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง..... | 98 |
| ภาคผนวก | 100 |
| ภาคผนวก ก การเตรียมผิวชิ้นงาน..... | 101 |
| ภาคผนวก ข องค์ประกอบของชิ้นงาน สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางกล | 102 |
| ภาคผนวก ค ผลของสมบัติการกัดกร่อน..... | 107 |
| บรรณานุกรม | 117 |
| ประวัติผู้เขียน | 121 |

สารบัญรูปภาพ

หน้า

| | |
|---|----|
| รูปที่ 2.1 Electromotive force (emf) series..... | 6 |
| รูปที่ 2.2 Nyquist plot..... | 8 |
| รูปที่ 2.3 Bode plot..... | 8 |
| รูปที่ 2.4 วงจร [R(RC)] อย่างง่ายในการวิเคราะห์ EIS | 9 |
| รูปที่ 2.5 potentiodynamic polarization curve..... | 10 |
| รูปที่ 2.6 Proubaix diagram ของน้ำ (H ₂ O)..... | 12 |
| รูปที่ 2.7 แผนภาพขั้นตอนการทดสอบ ACET | 13 |
| รูปที่ 2.8 อนุกรมกัลวานิก | 14 |
| รูปที่ 2.9 โครงสร้างผลึกของ Ti-6Al-4V..... | 15 |
| รูปที่ 2.10 Ti-6Al-4V phase diagram..... | 16 |
| รูปที่ 2.11 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า mean worn height และ wear loads | 16 |
| รูปที่ 2.12 SEM จากการทดสอบ nanoindentation, nanowear และ nanoscratch CP-Ti ขึ้นรูปโดย SLM, EBM และการหล่อ..... | 17 |
| รูปที่ 2.13 กราฟ COF จากการทดสอบ nanoscratch ที่แรงแตกต่างกัน | 17 |
| รูปที่ 2.14 ขั้นตอนการขึ้นรูปการหล่อ..... | 18 |
| รูปที่ 2.15 ข้อบกพร่องจากการหล่อโลหะ | 19 |
| รูปที่ 2.16 โครงสร้างจุลภาคของชั้นแอลฟาเคสของ Ti-6Al-4V | 20 |
| รูปที่ 2.17 กราฟระหว่างความแข็งและความลึกของชั้นแอลฟาเคสจากผิวชิ้นงาน Ti-6Al-4V | 21 |
| รูปที่ 2.18 แบบจำลองอวัยวะมนุษย์จาก 3D Printing..... | 22 |
| รูปที่ 2.19 กระบวนการขึ้นรูปชิ้นงานแบบ selective laser melting (SLM) | 22 |
| รูปที่ 2.20 a) กะโหลกศีรษะเทียมจากไทเทเนียม และ b) สะโพกเทียมขึ้นรูปโดยวิธี SLM | 23 |

| | |
|---|----|
| รูปที่ 2. 21 Box และ scatter plots ของ marginal fit values (mm) ด้วยวิธีการขึ้นรูปแบบหล่อ, SMB และ SLM A) Photoelastic model และ B) Strain gauge model..... | 23 |
| รูปที่ 2.22 รูปถ่ายจาก SEM A) พื้นผิวชิ้นงาน SLM ก่อนทดสอบ B) ชิ้นงาน SLM หลังจากทดสอบ การกัดกร่อนในสารละลาย PS, pH 4.2, 200 ppm F ⁻ และ C) ชิ้นงาน EBM หลังจากทดสอบการกัดกร่อนในสารละลาย PS, pH 4.2, 200 ppm F ⁻ | 24 |
| รูปที่ 2.23 Potentiodynamic curves ของชิ้นงานที่วิธีการขึ้นรูปแตกต่างกัน..... | 25 |
| รูปที่ 2.24 Impedance spectra ภายใต้สภาวะสารละลาย PS, pH 4.2..... | 25 |
| รูปที่ 2.25 U-2 OS cells หลังจากทดสอบเพาะเลี้ยงเนื้อเยื่อบนชิ้นงาน A) SLM, B) EBM C), D) หลังจากเพาะเลี้ยงเนื้อเยื่อ 5 วัน | 26 |
| รูปที่ 2.26 แผนภาพเฟสของ TiN..... | 29 |
| รูปที่ 2.27 potentiodynamic curve ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่เคลือบผิว TiN ด้วยกระบวนการ PVD ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก | 29 |
| รูปที่ 2.28 กระบวนการเคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS..... | 31 |
| รูปที่ 2.29 step coverage ของการเคลือบฟิล์มบางอย่างทั่วถึงบนผิวชิ้นงาน | 32 |
| รูปที่ 2.30 กระบวนการเคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS | 33 |
| รูปที่ 2.31 กราฟ Polarization curve ของชั้นเคลือบ CrN..... | 34 |
| รูปที่ 2.32 deposition rates ของชิ้นงานที่เคลือบโดย DCMS และ HiPIMS..... | 35 |
| รูปที่ 2.33 รูปตัดขวางจาก SEM ของฟิล์มไทเทเนียมบนซิลิกอนที่เคลือบผิวโดย a) DCMS และ b) HiPIMS | 35 |
| รูปที่ 2.34 self-shadowing effect..... | 36 |
| | |
| รูปที่ 3. 1 แสดงชิ้นงานไทเทเนียมผสม Ti-6Al-4V (Ti64) เกรด 5 ที่ขึ้นรูปด้วยการพิมพ์สามมิติ..... | 38 |
| รูปที่ 3.2 แสดงขั้นตอนการทดสอบ ACET | 43 |
| รูปที่ 4.1 ชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ขึ้นรูปด้วยการพิมพ์สามมิติก่อนเตรียมผิว | 45 |
| รูปที่ 4.2 ชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ขึ้นรูปด้วยการพิมพ์สามมิติหลังจากเตรียมผิวเรียบร้อยแล้ว | 45 |

| | |
|--|----|
| รูปที่ 4.3 ชั้นงานหลังเคลือบผิวด้วย TiN | 46 |
| รูปที่ 4.4 โครงสร้างจุลภาคด้านบนที่กำลังขยาย 50,000 เท่าของชั้นเคลือบ TiN ที่ใช้เวลาในการเคลือบผิว 5 นาทีของเทคนิค ก) DCMS ข) HiPIMS เวลาในการเคลือบ 10 นาทีของเทคนิค ค) DCMS ง) HiPIMS และเวลาในการเคลือบ 25 นาทีของเทคนิค จ) DCMS และ ฉ) HiPIMS | 47 |
| รูปที่ 4.5 Structure zone model (SZM) | 49 |
| รูปที่ 4.6 เกรนอิควิแอกซ์..... | 49 |
| รูปที่ 4.7 โครงสร้างจุลภาคด้านตัดขวางที่กำลังขยาย 100,000 เท่าของชั้น Ti interlayer และชั้นเคลือบ TiN ที่ใช้เวลาในการเคลือบผิว 5 นาทีของเทคนิค ก) DCMS ข) HiPIMS เวลาในการเคลือบ 10 นาทีของเทคนิค ค) DCMS ง) HiPIMS และเวลาในการเคลือบ 25 นาทีของเทคนิค จ) DCMS และ ฉ) HiPIMS..... | 50 |
| รูปที่ 4.8 ความหยาบผิวของชั้นเคลือบ TiN ที่เคลือบด้วย ก) เทคนิค DCMS และ ข) เทคนิค HiPIMS บนแผ่นซิลิกอน | 52 |
| รูปที่ 4.9 กราฟรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของชั้นเคลือบ TiN ด้วย ก) ชั้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิว ข) เทคนิค DCMS ที่ใช้เวลาในการเคลือบ 5 นาที ค) เทคนิค HiPIMS ที่ใช้เวลาในการเคลือบ 5 นาที ง) เทคนิค DCMS ที่ใช้เวลาในการเคลือบ 10 นาที จ) เทคนิค HiPIMS ที่ใช้เวลาในการเคลือบ 10 นาที ฉ) เทคนิค DCMS ที่ใช้เวลาในการเคลือบ 25 นาที และ ข) เทคนิค HiPIMS ที่ใช้เวลาในการเคลือบ 25 นาที | 55 |
| รูปที่ 4.10 ความเสียหายจากการทดสอบการยึดติดของชั้นเคลือบ TiN ด้วย ก) เทคนิค DCMS และ ข) เทคนิค HiPIMS บนชั้นงาน Ti-6Al-4V | 59 |
| รูปที่ 4.11 บริเวณที่เกิด L_{c1} บนชั้นงานที่เคลือบผิวด้วย TiN ด้วย ก) เทคนิค DCMS และ ข) เทคนิค HiPIMS | 60 |
| รูปที่ 4.12 บริเวณที่เกิด L_{c2} บนชั้นงานที่เคลือบผิวด้วย TiN ด้วย ก) เทคนิค DCMS และ ข) เทคนิค HiPIMS | 60 |
| รูปที่ 4.13 กราฟ OCP ของชั้นงาน Ti-6Al-4V และชั้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN ด้วย ก) เทคนิค DCMS และ ข) เทคนิค HiPIMS ด้วยเวลาในการเคลือบผิว 5 10 และ 25 นาที | 62 |
| รูปที่ 4.14 กราฟ Nyquist ของชั้นงาน Ti-6Al-4V และชั้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN เวลาในการเคลือบผิว 5 10 และ 25 นาที ด้วย ก) เทคนิค DCMS และ ข) เทคนิค HiPIMS | 63 |

รูปที่ 4.15 กราฟ Bode modulus ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V และชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN เวลาในการเคลือบผิว 5 10 และ 25 นาที ด้วย ก) เทคนิค DCMS และ ข) เทคนิค HiPIMS 63

รูปที่ 4.16 กราฟ Bode phase ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V และชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN เวลาในการเคลือบผิว 5 10 และ 25 นาที ด้วย ก) เทคนิค DCMS และ ข) เทคนิค HiPIMS 64

รูปที่ 4.17 กราฟ Nyquist ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V และชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS และเทคนิค HiPIMS เวลาในการเคลือบผิว ก) 5 นาที ข) 10 นาที และ ค) 25 นาที..... 64

รูปที่ 4.18 กราฟ Bode modulus ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V และชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS และเทคนิค HiPIMS เวลาในการเคลือบผิว ก) 5 นาที ข) 10 นาที และ ค) 25 นาที 65

รูปที่ 4.19 กราฟ Bode phase ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V และชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS และเทคนิค HiPIMS เวลาในการเคลือบผิว ก) 5 นาที ข) 10 นาที และ ค) 25 นาที 66

รูปที่ 4.20 วงจรไฟฟ้า ก) $[R(RQ)]$ สำหรับชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิว ข) $[R([R(RQ)]Q)]$ สำหรับชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN โดยใช้เวลาในการเคลือบผิว 5 และ 10 นาที และ ค) สำหรับชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN โดยใช้เวลาในการเคลือบผิว 25 นาที 70

รูปที่ 4.21 กราฟ OCP ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิวและชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN ด้วย เทคนิค DCMS และเทคนิค HiPIMS ด้วยเวลาในการเคลือบผิว 25 นาที หลังจากแช่ในสารละลาย 28 วัน..... 75

รูปที่ 4.22 ก) กราฟ Nyquist ข) Bode modulus และ ค) Bode phase ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V และชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS และเทคนิค HiPIMS เวลาในการเคลือบ 25 นาที หลังจากแช่ชิ้นงานในสารละลาย 28 วัน..... 76

รูปที่ 4.23 ก) กราฟ Nyquist ข) Bode modulus และ ค) Bode phase ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V และชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS และเทคนิค HiPIMS เวลาในการเคลือบ 25 นาที หลังจากแช่ชิ้นงานในสารละลาย 0 วัน(กราฟโปร่งใส) และ 28 วัน(กราฟทึบแสง)..... 77

รูปที่ 4.24 วงจรไฟฟ้า $[R([R(RQ)]Q)]$ สำหรับ ก) ชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิว และ ข) ชิ้นงานที่เคลือบผิวโดยใช้เวลา 25 นาที หลังจากแช่ในสารละลาย 28 วัน..... 79

รูปที่ 4.25 กราฟ OCP ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V และชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS และ เทคนิค HiPIMS ด้วยเวลาในการเคลือบผิว 25 นาที 83

| | |
|--|-----|
| รูปที่ 4.26 กราฟ Potentiodynamic polarization ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V และชิ้นงานเคลือบ TiN ด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS โดยจุดสีดำหมายถึง Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิว จุดสีแดง หมายถึงเทคนิค DCMS และจุดสีน้ำเงินหมายถึงเทคนิค HiPIMS | 84 |
| รูปที่ 4.27 วิวัฒนาการของศักย์ไฟฟ้าเทียบกับเวลาในการทดสอบหลังจากผ่านกระบวนการ cathodic polarization รอบที่ 1, 3 และ 6 สำหรับทุกชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิว และชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN เป็นเวลา 25 นาที..... | 87 |
| รูปที่ 4.28 กราฟ Nyquist หลังการทดสอบ ACET รอบที่ 1, 3 และ 6 สำหรับ ก) ชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิว ข) ชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS และ ค) ชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS | 88 |
| รูปที่ 4.29 กราฟ Bode modulus หลังการทดสอบ ACET รอบที่ 1, 3 และ 6 สำหรับ ก) ชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิว ข) ชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS และ ค) ชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS..... | 89 |
| รูปที่ 4.30 กราฟ Bode phase หลังการทดสอบ ACET รอบที่ 1, 3 และ 6 สำหรับ ก) ชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิว ข) ชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS และ ค) ชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS | 90 |
| รูปที่ 4.31 ก) กราฟ Nyquist ข) กราฟ Bode modulus และ ค) กราฟ Bode phase หลังการทดสอบ ACET รอบที่ 6 สำหรับทุกชิ้นงาน..... | 91 |
| รูปที่ 4.32 วงจรไฟฟ้า ก) $[R(RQ)]$ สำหรับชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิว ข) $[R([R(RQ)]Q)]$ สำหรับชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN สำหรับการทดสอบ ACET | 93 |
| รูปที่ ข. 1 กราฟรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V ขึ้นรูปด้วยการพิมพ์สามมิติที่ไม่ผ่านการเคลือบผิว | 102 |
| รูปที่ ข. 2 กราฟรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN ด้วย ก) เทคนิค DCMS และ ข) เทคนิค HiPIMS เป็นระยะเวลา 5 นาที..... | 102 |
| รูปที่ ข. 3 กราฟรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN ด้วย ก) เทคนิค DCMS และ ข) เทคนิค HiPIMS เป็นระยะเวลา 10 นาที..... | 103 |

| | |
|---|-----|
| รูปที่ ข. 4 กราฟรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของชั้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN ด้วย ก) เทคนิค DCMS และ ข) เทคนิค HiPIMS เป็นระยะเวลา 25 นาที..... | 103 |
| รูปที่ ข. 5 ข้อมูลอ้างอิงรหัส 00-001-1198 สำหรับการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ Ti | 104 |
| รูปที่ ข. 6 ข้อมูลอ้างอิงรหัส 00-087-0631 สำหรับ สำหรับการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของชั้นเคลือบ TiN | 104 |
| รูปที่ ข. 7 กราฟ Lattice parameter ของชั้นเคลือบ TiN ที่ผ่านการเคลือบด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS | 105 |
| รูปที่ ข. 8 แสดงความเสียหายจากการทดสอบสมบัติการยึดติดของชั้นเคลือบ TiN ด้วยเทคนิค DCMS | 105 |
| รูปที่ ข. 9 แสดงความเสียหายจากการทดสอบสมบัติการยึดติดของชั้นเคลือบ TiN ด้วยเทคนิค HiPIMS | 105 |
| รูปที่ ค. 1 ก) กราฟ OCP ข) กราฟ Nyquist ค) กราฟ Bode modulus และ ง) กราฟ Bode phase ของชั้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิว หลังแช่ชั้นงานในสารละลายเป็นเวลา 0, 3, 5, 7, 14, 21 และ 28 วัน | 107 |
| รูปที่ ค. 2 ก) กราฟ OCP ข) กราฟ Nyquist ค) กราฟ Bode modulus และ ง) กราฟ Bode phase ของชั้นงานที่เคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS เป็นเวลา 5 นาที หลังแช่ชั้นงานในสารละลายเป็นเวลา 0, 7, 14 และ 28 วัน | 108 |
| รูปที่ ค. 3 ก) กราฟ OCP ข) กราฟ Nyquist ค) กราฟ Bode modulus และ ง) กราฟ Bode phase ของชั้นงานที่เคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค HiPIMS เป็นเวลา 5 นาที หลังแช่ชั้นงานในสารละลายเป็นเวลา 0, 7, 14 และ 28 วัน | 109 |
| รูปที่ ค. 4 ก) กราฟ OCP ข) กราฟ Nyquist ค) กราฟ Bode modulus และ ง) กราฟ Bode phase ของชั้นงานที่เคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS เป็นเวลา 10 นาที หลังแช่ชั้นงานในสารละลายเป็นเวลา 0, 14, 21 และ 28 วัน | 110 |
| รูปที่ ค. 5 ก) กราฟ OCP ข) กราฟ Nyquist ค) กราฟ Bode modulus และ ง) กราฟ Bode phase ของชั้นงานที่เคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค HiPIMS เป็นเวลา 10 นาที หลังแช่ชั้นงานในสารละลายเป็นเวลา 0, 14, 21 และ 28 วัน | 111 |

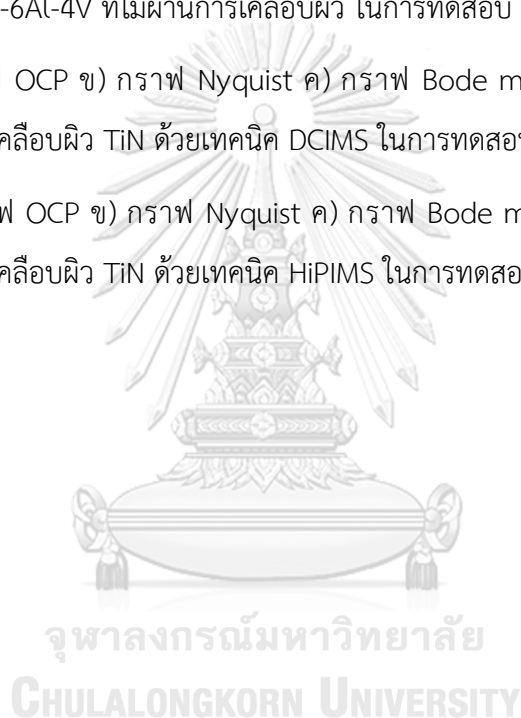
รูปที่ ค. 6 ก) กราฟ OCP ข) กราฟ Nyquist ค) กราฟ Bode modulus และ ง) กราฟ Bode phase ของชิ้นงานที่เคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS เป็นเวลา 25 นาที หลังแช่ชิ้นงานในสารละลายเป็นเวลา 0, 3, 5, 7 14, 21 และ 28 วัน..... 112

รูปที่ ค. 7 ก) กราฟ OCP ข) กราฟ Nyquist ค) กราฟ Bode modulus และ ง) กราฟ Bode phase ของชิ้นงานที่เคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค HiPIMS เป็นเวลา 25 นาที หลังแช่ชิ้นงานในสารละลายเป็นเวลา 0, 3, 5, 7 14, 21 และ 28 วัน..... 113

รูปที่ ค. 8 ก) กราฟ OCP ข) กราฟ Nyquist ค) กราฟ Bode modulus และ ง) กราฟ Bode phase ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิว ในการทดสอบ ACET ครั้งที่ 1-6 114

รูปที่ ค. 9 ก) กราฟ OCP ข) กราฟ Nyquist ค) กราฟ Bode modulus และ ง) กราฟ Bode phase ของชิ้นงานที่เคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCIMS ในการทดสอบ ACET ครั้งที่ 1-6..... 115

รูปที่ ค. 10 ก) กราฟ OCP ข) กราฟ Nyquist ค) กราฟ Bode modulus และ ง) กราฟ Bode phase ของชิ้นงานที่เคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค HiPIMS ในการทดสอบ ACET ครั้งที่ 1-6 116



สารบัญตาราง

หน้า

| | | |
|---------------|--|----|
| ตารางที่ 2.1 | ส่วนประกอบในวงจรไฟฟ้าอย่างง่าย | 9 |
| ตารางที่ 2.2 | เปรียบเทียบสมบัติการขึ้นรูประหว่างการหล่อและการพิมพ์สามมิติ | 27 |
| ตารางที่ 2.3 | ค่าความแข็งของ 316-L ที่เคลือบฟิล์มบางด้วยสารเคลือบที่แตกต่างกัน | 28 |
| ตารางที่ 3.1 | ตัวแปรในการเคลือบ TiN ด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS | 39 |
| ตารางที่ 4.1 | ส่วนประกอบทางเคมีของ Ti-6Al-4V | 44 |
| ตารางที่ 4.2 | ความหนาชั้น Ti interlayer และชั้นเคลือบ TiN ที่ใช้เวลาในการเคลือบผิว 5 10 และ 25 นาทีของเทคนิค DCMS และ HiPIMS..... | 51 |
| ตารางที่ 4.3 | ค่าความหยาบผิวของชิ้นงานที่เคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค HiPIMS และ DCMS..... | 53 |
| ตารางที่ 4.4 | ค่า Lattice parameter ของชั้นเคลือบ TiN ด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS..... | 57 |
| ตารางที่ 4.5 | ค่า TC ในแต่ละระนาบของชั้นเคลือบ TiN จากเทคนิค DCMS และ HiPIMS โดยใช้ เวลาในการเคลือบผิว 5 10 และ 25 นาที | 58 |
| ตารางที่ 4.6 | ค่า L_{c1} และ L_{c2} ของชิ้นงานเคลือบ TiN ด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS | 61 |
| ตารางที่ 4.7 | ตัวแปรจากการ fitting วงจรไฟฟ้าของชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิวและชิ้นงานที่ ผ่านการเคลือบผิว 5 10 และ 25 นาที..... | 72 |
| ตารางที่ 4.8 | ตัวแปรจากการ fitting วงจรไฟฟ้าของชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิวและชิ้นงานที่ ผ่านการเคลือบผิวเป็นเวลา 25 นาที หลังผ่านการแช่ชิ้นงานในสารละลาย 28 วัน | 81 |
| ตารางที่ 4.9 | ตัวแปรจากการทดสอบ potentiodynamic polarization | 84 |
| ตารางที่ 4.10 | ตัวแปรจากการ fitting วงจรไฟฟ้าของชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิวและชิ้นงาน ที่ผ่านการเคลือบผิวเป็นเวลา 25 นาที หลังผ่านการทดสอบ ACET รอบที่ 1 ถึง 6..... | 94 |

ตารางที่ ก. 1 ชั้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิวและชั้นงานเคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS ที่ใช้เวลาในกระบวนการเคลือบ 5 10 และ 25 นาที 101

ตารางที่ ข. 1 ค่า L_{c1} และ L_{c2} จากการทดสอบสมบัติการยึดติดของชั้นเคลือบ TiN ด้วยเทคนิค DCMS และ เทคนิค HiPIMS 106



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

การพัฒนาวัสดุสังเคราะห์ในการใช้เป็นกระดูกเทียมทางการแพทย์ เพื่อทดแทนกระดูกสำหรับการรักษาผู้ป่วยที่สูญเสียกระดูกในร่างกายเป็นที่นิยมและแพร่หลายมากขึ้นในปัจจุบัน ซึ่งวัสดุสำหรับการใช้งานด้านชีวการแพทย์มีรูปแบบที่แตกต่างกันไปจากวัสดุทั่วไปและจะต้องมีสมบัติเฉพาะเพื่อตอบสนองต่อการใช้งาน เช่น ความเข้ากันได้ทางชีวภาพกับร่างกายมนุษย์โดยไม่ส่งผลข้างเคียง ความแข็งแรง ความต้านทานการกัดกร่อน การยึดเกาะที่ดีและความทนทานต่อการใช้งาน เพื่อให้มั่นใจในความปลอดภัยตลอดอายุการใช้งาน

วัสดุไทเทเนียมและโลหะผสมไทเทเนียมถูกพิจารณาว่าเป็นวัสดุชีวภาพ เนื่องจากมีค่าการนำไฟฟ้าต่ำ การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันทางไฟฟ้าเคมีของไทเทเนียมนำไปสู่การก่อตัวของชั้นออกไซด์ซึ่งเป็นชั้นป้องกันการกัดกร่อน (Passive film) ส่งผลให้มีความต้านทานการกัดกร่อนสูง ซึ่งชั้นป้องกันนี้จะคงสภาพได้ภายใต้ค่า pH ของร่างกายมนุษย์ [1] ในปัจจุบันโลหะผสมไทเทเนียม Ti-6Al-4V เป็นวัสดุที่นิยมในการใช้งานกระดูกเทียมหรือทางชีวการแพทย์มากกว่าไทเทเนียมบริสุทธิ์ (pure Ti) เนื่องจาก Ti-6Al-4V มีความเข้ากันได้ทางชีวภาพที่สูง น้ำหนักเบา ความแข็งแรงจำเพาะสูง (specific strength) สัดส่วนความแข็งแรงต่อน้ำหนักสูง (strength-to weight ratio) และความต้านทานการกัดกร่อนสูง (corrosion resistance) [2] ในขณะที่ไทเทเนียมมีข้อจำกัดทางด้านความแข็งแรงและความต้านทานการสึกหรอ (wear resistance) ที่ต่ำกว่า

การขึ้นรูปชิ้นงานเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่สำคัญต่อสมบัติวัสดุ เทคนิคการขึ้นรูปชิ้นงานแบบการพิมพ์สามมิติ (3D printing) เป็นหนึ่งในการผลิตแบบเพิ่มเนื้อวัสดุ (additive manufacturing, AM) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมในปัจจุบัน โดยเทคนิคการพิมพ์สามมิติประเภท selective laser melting (SLM) เป็นเทคนิคที่ใช้กับการขึ้นรูปโลหะผง สามารถขึ้นรูปชิ้นงานได้หลากหลาย เช่น ชิ้นส่วนในยานอวกาศ ต้นแบบจำลอง เครื่องมือ อุปกรณ์ และสามารถใช้ร่วมกับทางการแพทย์ได้ โดยเฉพาะการขึ้นรูปชิ้นส่วนที่มีรูปร่างซับซ้อน สามารถขึ้นรูปชิ้นงานตามความต้องการ ชิ้นงานที่ได้จากการขึ้นรูปชิ้นงานแบบการพิมพ์สามมิติมีรูพรุนหรือข้อบกพร่องน้อย และไม่พบชั้นแอลฟาเคส (α -case layer) ทำให้ไม่เกิดปัญหาในการปรับแต่งชิ้นงาน ซึ่งเป็นจุดเด่นของการขึ้นรูปแบบการพิมพ์สามมิติ เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการหล่อ (casting) นั้นไม่สามารถขึ้นรูปชิ้นงานที่รูปร่างซับซ้อนได้ การหล่อจะพบชั้นแอลฟาเคสและเกิดข้อบกพร่องในชิ้นงานมากกว่าการขึ้นรูปแบบการพิมพ์สามมิติ

อย่างไรก็ตามโลหะผสมไทเทเนียม Ti-6Al-4V ยังมีข้อจำกัดบางประการ เช่น ความต้านทานการสึกหรอไม่ดีเท่าที่ควร ซึ่งสมบัตินี้เป็นสมบัติที่สำคัญในการที่วัสดุถูกใช้ในบริเวณที่มีการสัมผัสและเคลื่อนที่ของชิ้นส่วน การปรับปรุงสมบัติของ Ti-6Al-4V จึงเป็นสิ่งสำคัญในการพัฒนาความต้านทานการสึกหรอและความแข็งแรง โดยไม่สูญเสียความต้านทานการกัดกร่อน เพื่อลดความเสี่ยงของความเสียหายและยืดอายุการใช้งาน การปรับปรุงสมบัติสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การปรับปรุงส่วนผสมทางเคมีหรือโครงสร้าง การเคลือบผิว เป็นต้น อย่างไรก็ตามการเคลือบผิวด้วยวัสดุเซรามิกสามารถพัฒนาสมบัติให้ดีขึ้น เช่น ความแข็งแรงสูงขึ้น แรงเสียดทานน้อยลง และความต้านทานการกัดกร่อนและความต้านทานการสึกหรอเพิ่มขึ้น การเคลือบผิวด้วยเซรามิกไม่เพียงแต่จะป้องกันความรุนแรงจากสิ่งแวดล้อมแล้วยังเพิ่มความทนทานต่อการขีดสี [3, 4] ส่งผลให้อายุการใช้งานยาวนานขึ้น สารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) เป็นเซรามิกชนิดหนึ่งที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการเคลือบผิว เนื่องจากมีความต้านทานการกัดกร่อน ความต้านทานการขีดสีและความแข็งแรงสูง

ชั้นเคลือบสามารถสร้างขึ้นได้หลายวิธี เช่น การเคลือบไอทางเคมี (CVD) การเคลือบไอทางกายภาพ (PVD) electrodeposition และการเคลือบแบบโซลเจล (sol-gel spin coating) เป็นต้น อย่างไรก็ตามวิธีการเคลือบไอทางกายภาพแบบ DC magnetron sputtering (DCMS) เป็นวิธีนิยมใช้ทั่วไป และวิธี High power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) เป็นเทคนิคหนึ่งที่ได้รับการพัฒนาขึ้นในภายหลังและมีจุดเด่นในการสร้างชั้นเคลือบเพราะเป็นวิธีที่พลังงานในการระเหยของไอออนสูงมาก ในระดับ kWcm^{-2} เพิ่มการเคลื่อนที่ของอะตอมลงบนชั้นเคลือบ ส่งผลให้ชั้นเคลือบมีความหนาแน่นและผิวเรียบขึ้น ชั้นเคลือบที่ได้มีประสิทธิภาพมากขึ้น อย่างไรก็ตามระยะเวลาในการเคลือบผิวชิ้นงานที่แตกต่างกันย่อมส่งผลต่อสมบัติของชั้นเคลือบที่ต่างกัน อีกทั้งยังไม่พบงานวิจัยที่เปรียบเทียบผลของเวลาในกระบวนการเคลือบผิวที่แตกต่างกันนั้นส่งผลอย่างไรต่อสมบัติของชั้นเคลือบ

งานวิจัยนี้มีความสนใจที่จะศึกษาผลของการเคลือบ TiN ด้วยวิธี DC magnetron sputtering (DCMS) และ High power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) เคลือบลงบน Ti-6Al-4V ที่ขึ้นรูปด้วยการพิมพ์สามมิติแบบ selective laser melting (SLM) ด้วยระยะเวลาที่ใช้ในกระบวนการเคลือบที่ต่างกัน ได้แก่ 5 10 และ 25 นาที เพื่อตรวจสอบผลของโครงสร้างจุลภาคสมบัติทางกลและความต้านทานการกัดกร่อนของชั้นเคลือบ เพื่อนำมาช่วยสร้างชั้นเคลือบป้องกันการกัดกร่อนที่ดี ทำให้ลดความเสี่ยงในการเกิดความเสียหาย มีความปลอดภัยมากขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์

1. ตรวจสอบผลกระทบของเทคนิคการเคลือบผิวที่แตกต่างกัน ได้แก่ DCMS และ HiPIMS ต่อโครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกลและพฤติกรรมการกัดกร่อนของชั้นเคลือบ TiN
2. ตรวจสอบผลกระทบของระยะเวลาในการเคลือบผิวชิ้นงานที่แตกต่างกัน ได้แก่ 5 10 และ 25 นาที ต่อโครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกลและพฤติกรรมการกัดกร่อนของชั้นเคลือบ TiN

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ชั้นเคลือบ TiN ถูกเตรียมด้วยวิธี DC magnetron sputtering (DCMS) และ High power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) โดยมีแก๊สอาร์กอน (Ar) เป็น working gas และแก๊สไนโตรเจน (N_2) เป็น reactive gas บนชิ้นงานไทเทเนียมผสม Ti-6Al-4V ขึ้นรูปด้วยการพิมพ์สามมิติแบบ selective laser melting (SLM) ชิ้นงานถูกแบ่งออกเป็น 3 กลุ่ม ได้แก่

- 1) ชิ้นงาน Ti-6Al-4V ขึ้นรูปด้วยการพิมพ์สามมิติที่ไม่ผ่านการเคลือบผิว
- 2) ชิ้นงาน Ti-6Al-4V ขึ้นรูปด้วยการพิมพ์สามมิติที่ผ่านการเคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS เป็นระยะเวลาในการเคลือบผิว 5 10 และ 25 นาที
- 3) ชิ้นงาน Ti-6Al-4V ขึ้นรูปด้วยการพิมพ์สามมิติที่ผ่านการเคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค HiPIMS เป็นระยะเวลาในการเคลือบผิว 5 10 และ 25 นาที

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบผลของวิธีการเคลือบผิวที่แตกต่างกันระหว่าง DCMS และ HiPIMS ต่อสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางกลและพฤติกรรมการกัดกร่อนของชั้นเคลือบ TiN
2. ทราบผลของระยะเวลาในการเคลือบผิวชิ้นงานที่แตกต่างกัน ต่อสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางกลและพฤติกรรมการกัดกร่อนของชั้นเคลือบ TiN
3. ตระหนักถึงเงื่อนไขในการเตรียมชั้นเคลือบเพื่อป้องกันการกัดกร่อนที่เหมาะสม ส่งผลให้ยืดอายุการใช้งานของชิ้นงาน ลดความเสี่ยงต่อความเสียหายของชิ้นงานและผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม

บทที่ 2

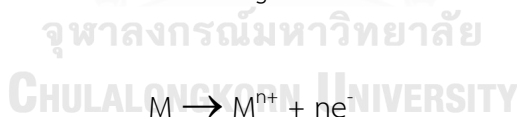
ปรีทัศน์วรรณกรรม

2.1 การกัดกร่อน

การกัดกร่อนคือการศึกษาปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีกับสิ่งแวดล้อม ส่งผลให้เกิดการเสื่อมสภาพหรือการทำลายวัสดุ เกิดขึ้นโดยทั่วไปในโลหะซึ่งความรุนแรงของการกัดกร่อนขึ้นอยู่กับความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์และอัตราการกัดกร่อนทางจลนพลศาสตร์ตามธรรมชาติของวัสดุและสิ่งแวดล้อม การกัดกร่อนสามารถแบ่งออกเป็นหลายรูปแบบขึ้นอยู่กับกลไกความเสียหายที่เกิดขึ้น เช่น การกัดกร่อนแบบสม่ำเสมอ (Uniform corrosion), การกัดกร่อนแบบรูเข็ม (Pitting corrosion) และการกัดกร่อนในที่อับ (Crevice corrosion) เป็นต้น อย่างไรก็ตามการกัดกร่อนทุกรูปแบบจำเป็นต้องมีองค์ประกอบสี่ประการ ได้แก่ แอโนด (Anodes), แคโทด (Cathodes), อิเล็กโทรไลต์ (Electrolytes) และเส้นทางอิเล็กตรอน (Electron paths)

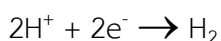
2.1.1 ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี

การกัดกร่อนเป็นปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี เกิดจากการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากที่หนึ่งไปสู่อีกที่หนึ่ง การที่อะตอมโลหะเกิดการสูญเสียอิเล็กตรอนเรียกว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) เกิดที่ขั้วแอโนด (Anode) บางครั้งเรียกปฏิกิริยาออกซิเดชันว่าปฏิกิริยาแอโนดิก (Anodic reaction) ตัวอย่างเช่น โลหะ M เกิดการสูญเสียอิเล็กตรอน (e^-) จำนวน n ตัว กลายเป็นไอออนบวก M^{n+} เรียกกระบวนการนี้ว่าการออกซิไดซ์ (Oxidizing) ดังแสดงในสมการที่ 2.1



(สมการ 2.1)

การรับอิเล็กตรอนที่มาจากอะตอมโลหะที่ถูกออกซิไดซ์หรือสิ่งแวดล้อมอื่นเรียกว่า ปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction reaction) เกิดที่ขั้วแคโทด (Cathode) บางครั้งเรียกปฏิกิริยารีดักชันว่าปฏิกิริยาแคโทดิก (Cathodic reaction) ตัวอย่างเช่น ในสารละลายประกอบไปด้วยไอออนไฮโดรเจน (H^+) เมื่อ H^+ รับอิเล็กตรอนกลายเป็นก๊าซไฮโดรเจน (H_2) เรียกกระบวนการนี้ว่าการรีดิวซ์ (Reducing) ดังแสดงในสมการที่ 2.2



(สมการ 2.2)

ผลรวมของครึ่งเซลล์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชัน เรียกว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) อัตราารวมของปฏิกิริยาออกซิเดชันเท่ากับปฏิกิริยารีดักชัน

2.1.2 อุณหพลศาสตร์ของการกักกร่อน

อุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics) สามารถบอกความเป็นไปได้และทิศทางของปฏิกิริยาการกักกร่อน หากการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ (Gibb's free energy, ΔG) ของปฏิกิริยาเป็นลบ บ่งบอกว่าปฏิกิริยานั้นจะเกิดขึ้นในทิศทางไปข้างหน้า ในทางตรงข้าม หาก ΔG เป็นบวก บ่งบอกว่าปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นย้อนกลับ ความสัมพันธ์ระหว่าง ΔG และปฏิกิริยาการกักกร่อนสามารถแสดงออกในรูปของศักย์ไฟฟ้าเคมี (E) ตามสมการ 2.3 และ 2.4 โดยศักย์ไฟฟ้าเคมีเกิดจากอิเล็กตรอนที่แอโนดและแคโทด

$$\Delta G = -nFE \quad (\text{สมการ 2.3})$$

$$E = e_a + e_c \quad (\text{สมการ 2.4})$$

n คือจำนวนอิเล็กตรอนที่เกิดการแลกเปลี่ยน

F คือค่าคงที่ของฟาราเดย์ มีค่าเท่ากับ 965,000 คูลอมป์/โมล

และ e_a และ e_c คือศักย์ครึ่งเซลล์ไฟฟ้าเคมีของขั้วแอโนดและแคโทด

ความเป็นไปได้ของการกักกร่อนและความเสถียรของโลหะสามารถคาดการณ์ได้โดยใช้ข้อมูลจาก Electromotive force (emf) series ซึ่งเป็นค่ามาตรฐานของศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์ของโลหะ โดยเปรียบเทียบกับค่า Standard hydrogen electrode (SHE) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 [5] ศักย์ไฟฟ้าที่มีค่าเป็นบวกที่สูงแสดงถึงโลหะมีตระกูลที่เฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยา ในขณะที่ศักย์ไฟฟ้าที่มีค่าเป็นลบแสดงถึงโลหะที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามอุณหพลศาสตร์สามารถบอกได้เพียงความเป็นไปได้ของการเกิดการกักกร่อนไม่รวมถึงอัตราการกักกร่อน

| | Reaction | Standard Potential, e° (volts vs. SHE) |
|-------|--|---|
| Noble | $\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$ | +1.498 |
| | $\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$ | +1.358 |
| | $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$ (pH 0) | +1.229 |
| | $\text{Pt}^{2+} + 3e^- = \text{Pt}$ | +1.118 |
| | $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ | +0.957 |
| | $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$ (pH 7) α | +0.82 |
| | $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$ | +0.799 |
| | $\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$ | +0.799 |
| | $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$ | +0.771 |
| | $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$ (pH 14) | +0.401 |
| | $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$ | +0.342 |
| | $\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$ | +0.15 |
| | $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$ | 0.000 |
| | $\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$ | -0.126 |
| | $\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$ | -0.138 |
| | $\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$ | -0.250 |
| | $\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$ | -0.277 |
| | $\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$ | -0.403 |
| | $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (pH 7) β | -0.413 |
| | $\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$ | -0.447 |
| | $\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$ | -0.744 |
| | $\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$ | -0.762 |
| | $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (pH 14) | -0.828 |
| | $\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$ | -1.662 |
| | $\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$ | -2.372 |
| | $\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$ | -2.71 |
| | Active | $\text{K}^+ + e^- = \text{K}$ |

รูปที่ 2.1 Electromotive force (emf) series

2.1.3 จลนพลศาสตร์ของการกัดกร่อน

จลนพลศาสตร์ของการกัดกร่อน (Kinetics) สามารถบอกอัตราการกัดกร่อนได้ เนื่องจากการกัดกร่อนเกิดจากการไหลของอิเล็กตรอนหรือการแลกเปลี่ยนกระแสระหว่างกัน ประกอบด้วยปฏิกิริยาแคโทดิกและแอโนดิก จึงใช้ค่ากระแสที่วัดได้ในการตรวจสอบอัตราการกัดกร่อน วิธีการตรวจสอบการกัดกร่อนที่นิยมใช้ คือ Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) และ Potentiodynamic polarization

2.1.3.1 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) ถูกนำมาใช้ในการตรวจสอบพฤติกรรมการกักกรองของชั้นเคลือบ เป็นการทดสอบที่ไม่ทำลายชิ้นงาน [6, 7] การกักกรองเกี่ยวข้องกับการไหลของอิเล็กตรอน ดังนั้น EIS จึงเป็นการวัดค่าอิมพีแดนซ์ (impedance, Z) ของชิ้นงานจากพื้นฐานกฎของโอห์ม โดยอาศัยศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับ (AC) ในรูปคลื่นไซน์และบันทึกการตอบสนองกระแสผ่านชิ้นงาน ณ ความถี่ต่างๆ แล้วคำนวณเป็นอิมพีแดนซ์ แสดงดังสมการ 2.5 และ 2.6 ตามลำดับ โดย E_0 คือแอมพลิจูดศักย์ไฟฟ้าของสัญญาณที่เป็นไปได้, I_0 คือกระแสไฟฟ้า, ω คือความถี่ซึ่งเท่ากับ $2\pi f$ (เรเดียน, Rad), f คือความถี่ (เฮิร์ตซ์, Hz), ϕ คือการเปลี่ยนเฟสระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้า, j คือตัวเลขเชิงจินตภาพ ($\sqrt{-1}$) อิมพีแดนซ์จึงประกอบด้วยส่วนจริง (Z_{re}) และส่วนจินตภาพ (Z_{im}) โดยอิมพีแดนซ์ ($Z(\omega)$) ถูกกำหนดดังสมการ 2.7 และ 2.8 การทดสอบ EIS สามารถแสดงข้อมูลเป็น Nyquist plot และ Bode plot

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad (\text{สมการ 2.5})$$

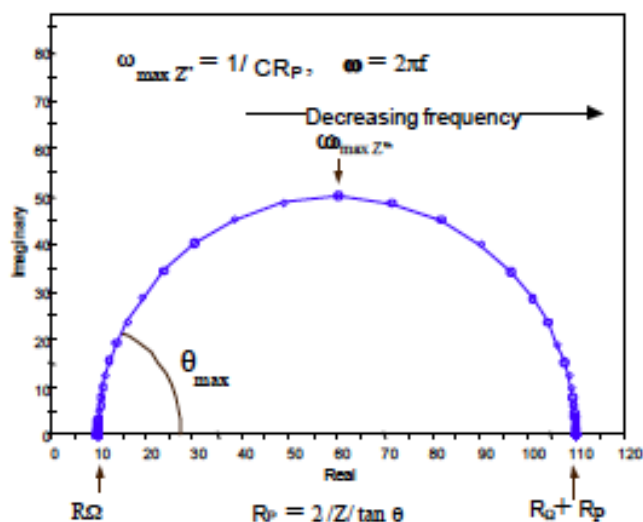
$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - \phi) \quad (\text{สมการ 2.6})$$

$$Z(\omega) = E(t)/I(t) \quad (\text{สมการ 2.7})$$

$$Z(\omega) = Z_0 \exp(j\phi) = Z_{re} + jZ_{im} \quad (\text{สมการ 2.8})$$

2.1.3.1.1 Nyquist plot

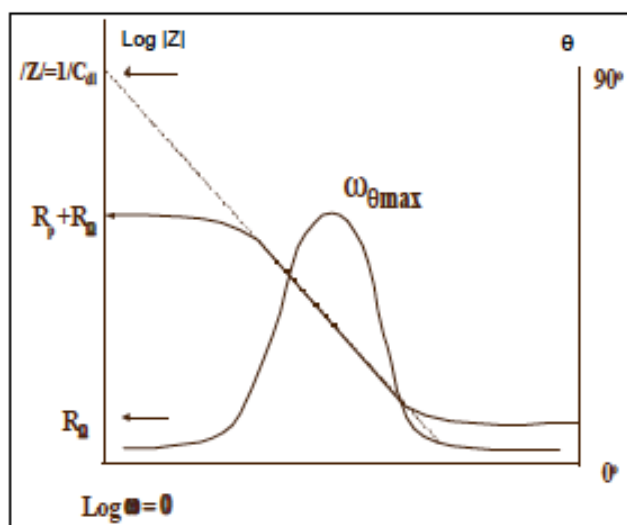
Nyquist plot เป็นการพล็อตกราฟระหว่างค่าอิมพีแดนซ์ส่วนจริง (Z_{re}) บนแกน x และส่วนจินตภาพ (Z_{im}) บนแกน y ดังในรูปที่ 2.2 [44] แสดงตัวอย่างกราฟ Nyquist โดยความถี่ที่ต่ำอยู่ทางด้านขวาของกราฟและความถี่ที่สูงอยู่ทางด้านซ้ายของกราฟ ค่าอิมพีแดนซ์ทั้งสองพิจารณาเป็นเวกเตอร์ ($|Z|$) มุม (ϕ) ระหว่าง $|Z|$ และแกน x คือการเลื่อนเฟส (phase shift) ของสัญญาณศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้า จากกราฟ ณ จุดตัดแกน x ที่ความถี่สูงแสดงค่าความต้านทานต่อสารละลาย (solution resistance (R_Ω)) ส่วน ณ จุดตัดแกน x ที่ความถี่ต่ำจะมีค่า polarization resistance (R_p) เข้ามาเกี่ยวข้อง แสดงผลรวมของ solution resistance และ polarization resistance



รูปที่ 2.2 Nyquist plot

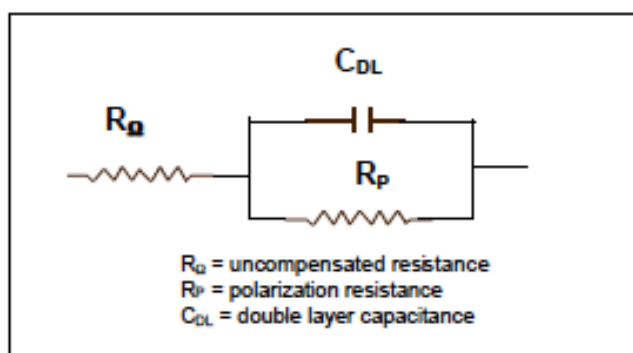
2.1.3.1.2 Bode plot

Bode plot สามารถช่วยในการวิเคราะห์ Nyquist plot ได้ เนื่องจาก Nyquist plot เป็นการพล็อตค่าอิมพีแดนซ์ส่วนจริงและส่วนจินตภาพ ไม่สามารถบอกความถี่ที่ชัดเจนในกราฟได้และไม่สามารถบอกการเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟส (phase shift) ได้ ในขณะที่ Bode plot สามารถให้ข้อมูลความถี่ที่ชัดเจน บอกค่าอิมพีแดนซ์ของวัสดุได้โดยตรงภายใต้ความถี่ต่ำและการเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าได้ (phase shift) ซึ่งเป็นการพล็อตกราฟ Bode phase และ Bode modulus โดยพล็อตลอการิทึมของความถี่บนแกน x และลอการิทึมของอิมพีแดนซ์โมดูลัส ($|Z|$) และ การเลื่อนเฟส หรือ phase shift (ϕ) บนแกน y Bode plot ดังแสดงในรูปที่ 2.3 [8]



รูปที่ 2.3 Bode plot

อย่างไรก็ตามพฤติกรรมการกัดกร่อนของชิ้นงานสามารถวิเคราะห์ได้จากวงจรไฟฟ้า (Electrical circuit, EC) ตัวอย่างโมเดลวงจรอย่างง่าย คือ [R(RC)] ดังแสดงในรูปที่ 2.4 [8] โดยส่วนประกอบหลักของวงจรไฟฟ้าประกอบไปด้วยตัวต้านทาน (R) ตัวเก็บประจุ (C) Capacitance phase element (CPE) ซึ่งเป็นค่า C ในทาง non-ideal และความต้านทานของวอร์เบิร์ก (Warburg impedance, W) ที่เกี่ยวข้องกับพจน์ของการแพร่ ดังแสดงในตารางที่ 2.1 [9]



รูปที่ 2.4 วงจร [R(RC)] อย่างง่ายในการวิเคราะห์ EIS

ตารางที่ 2.1 ส่วนประกอบในวงจรไฟฟ้าอย่างง่าย

| Element description | CDC symbol | Transfer function | | NLLS fit parameters |
|---------------------|------------|--|--|---------------------|
| | | Admittance (Y) | Impedance (Z) | |
| Resistance | R | $1/R$ | R | R |
| Capacitance | C | $j\omega C$ | $-j/\omega C$ | C |
| Warburg | W | $Y_0(j\omega)^{1/2}$ | $1/Y_0(j\omega)^{1/2}$ | $Y_0 - W$ |
| CPE | Q | $Y_0(j\omega)^n$ | $(j\omega)^{-n}/Y_0$ | $Y_0 - Q, n - Q$ |
| Cothyperbol | O | $Y_0(j\omega)^{1/2} \cotanh[B(j\omega)^{1/2}]$ | $\tanh[B(j\omega)^{1/2}]/Y_0(j\omega)^{1/2}$ | $Y_0 - O, B$ |

2.1.3.2 Potentiodynamic polarization

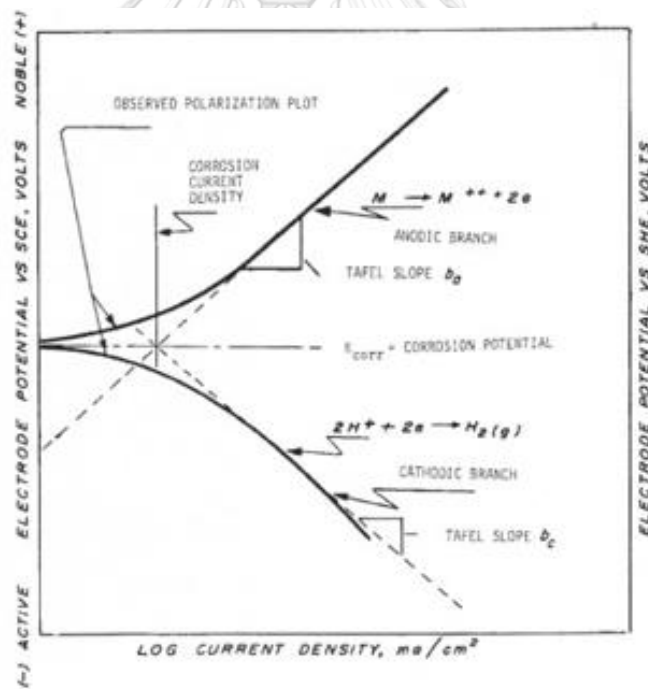
Potentiodynamic polarization เป็นวิธีที่นิยมและสะดวกในการหาอัตราการกัดกร่อน วิธีการนี้ชิ้นงานที่ต้องการทดสอบจะสัมผัสกับสารละลายหรืออิเล็กโทรไลต์ที่กัดกร่อนและใช้ศักย์ไฟฟ้าเพื่อเร่งปฏิกิริยาการกัดกร่อน ตอบสนองเป็นกระแสไฟฟ้าของชิ้นงานระหว่างการทดลอง เนื่องจากปฏิกิริยาแอโนดิกและแคโทดิกเกิดขึ้นพร้อมกันที่พื้นผิวของชิ้นงาน เมื่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาแคโทดิกเท่ากับปฏิกิริยาแอโนดิก ศักย์ไฟฟ้า ณ จุดนั้น เรียกว่าศักย์การกัดกร่อน (E_{corr}) และกระแส ณ จุดนั้น เรียกว่ากระแสกัดกร่อน (i_{corr}) โดยค่า E_{corr} บ่งบอกถึงความสามารถในการเกิดการกัดกร่อน ค่า E_{corr} ที่สูงแสดงถึงการเกิดการกัดกร่อนที่ยากหรือความต้านทานการกัดกร่อนที่สูง

และค่า i_{corr} บ่งบอกถึงอัตราเร็วในการเกิดการกัดกร่อน ค่า i_{corr} ที่ต่ำแสดงถึงอัตราการกัดกร่อนที่น้อย สามารถวิเคราะห์ผลการกัดกร่อนของชิ้นงานได้จากกราฟ Potentiodynamic polarization curve ซึ่งแสดงค่าความหนาแน่นกระแสในแกน x และความต่างศักย์ที่ให้แก่ชิ้นงานในแกน y จากกราฟ สามารถทราบค่าความต่างศักย์ของการกัดกร่อน (E_{corr}) และความหนาแน่นกระแสของการกัดกร่อน (i_{corr}) ได้ โดยความต่างศักย์ของการกัดกร่อน (E_{corr}) และความหนาแน่นกระแสของการกัดกร่อน (i_{corr}) สามารถหาได้จากช่วงเส้นตรงของความชันกราฟหรือเรียกว่า Tafel slope ตัวอย่าง potentiodynamic polarization curve ดังแสดงในรูปที่ 2.5

อัตราการกัดกร่อนสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.9 โดย r คืออัตราการกัดกร่อน i คือความหนาแน่นกระแส (A/cm^2) a คือพื้นที่ที่เกิดการกัดกร่อน n คือจำนวนของอิเล็กตรอนที่เกิดการแลกเปลี่ยน F คือค่าคงที่ฟาราเดย์ มีค่าเท่ากับ 96,500 คูลอมป์

$$r = \frac{ia}{nF}$$

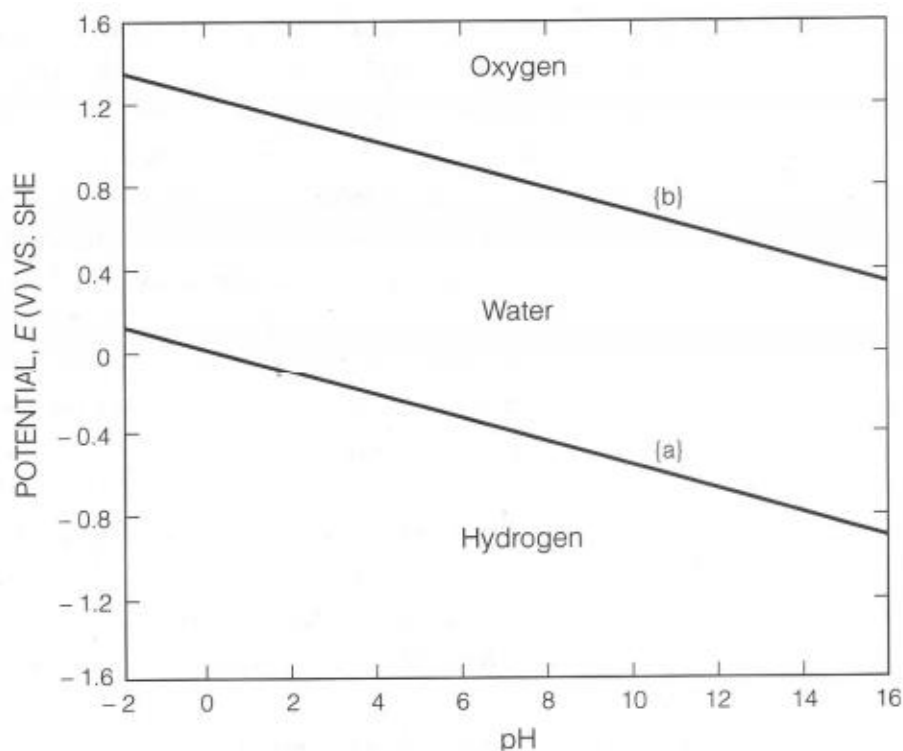
สมการที่ 2.9



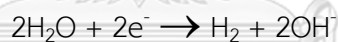
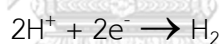
รูปที่ 2.5 potentiodynamic polarization curve

2.1.3.3 Accelerated cyclic electrochemical technique (ACET)

ACET เป็นเทคนิคที่ใช้ในการทดสอบพฤติกรรมกรรมการป้องกันกัดกร่อนของชั้นเคลือบอย่างรวดเร็ว ได้รับการพัฒนาจาก Hollaender [10, 11] ซึ่ง ACET อาศัยพื้นฐานจากกระบวนการของ Hollaender แต่มีการเพิ่มกระบวนการ cathodic polarization และ potential relaxation เข้ามาสามารถบอกได้ถึงคุณภาพของชั้นเคลือบและความสามารถในการยึดติดของชั้นเคลือบที่ผิวชิ้นงาน การทดสอบประกอบไปด้วยการวัดกระแสสลับและกระแสตรงสลับกันไปมา (AC/DC/AC) [12, 13] หลังจากการวัดกระแสสลับในครั้งแรก กระแสตรงได้ถูกทดสอบต่อในช่วงเวลาสั้นๆ หลังจากนั้นจึงทดสอบกระแสสลับอีกครั้ง โดยกระแสสลับ (AC) คือการทดสอบ EIS และกระแสตรง (DC) คือ cathodic polarization ที่เพิ่มเข้ามาเพื่อเกิดความเค้นที่ชั้นเคลือบ [11, 13] เหนี่ยวนำให้เกิดการเร่งการเสื่อมสภาพของการยึดติดชั้นเคลือบและผิวชิ้นงาน [10, 12, 14] การเปลี่ยนแปลงของลักษณะสเปกตรัมทำให้ชั้นเคลือบเกิดการเสื่อมสภาพจากการเกิดรูพรุนในชั้นเคลือบและเกิดการแยกออกที่ผิวของชิ้นงานจากการเกิดไฮโดรเจน ถ้าในการทำ cathodic polarization มีศักย์ที่ต่ำมากพอ (ศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่า -1 โวลต์ เปรียบเทียบกับ SCE) จะเกิดการอิเล็กโทรไลซิสของน้ำ ทำให้เกิดการแตกตัวของไอออนของไฮโดรเจนและหรือโมเลกุลของไฮโดรเจน เป็นสาเหตุให้เกิดการเสื่อมสภาพระหว่างชั้นเคลือบและผิวชิ้นงาน โดย Proubaix diagram ของน้ำ ดังแสดงในรูปที่ 2.6 [5] ณ pH=16 ซึ่งเป็นจุดต่ำที่สุดของเส้นตรง (a) ถือได้ว่าเป็นจุดที่จำกัดความเสถียรของน้ำ บริเวณใต้เส้นตรง (a) ค่าศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่า -1 โวลต์ เปรียบเทียบกับ SCE ทำให้น้ำไม่เสถียร เกิดการสลายตัวเป็น H₂ ดังสมการที่ 2.2 และ 2.10



รูปที่ 2.6 Proubaix diagram ของน้ำ (H₂O)

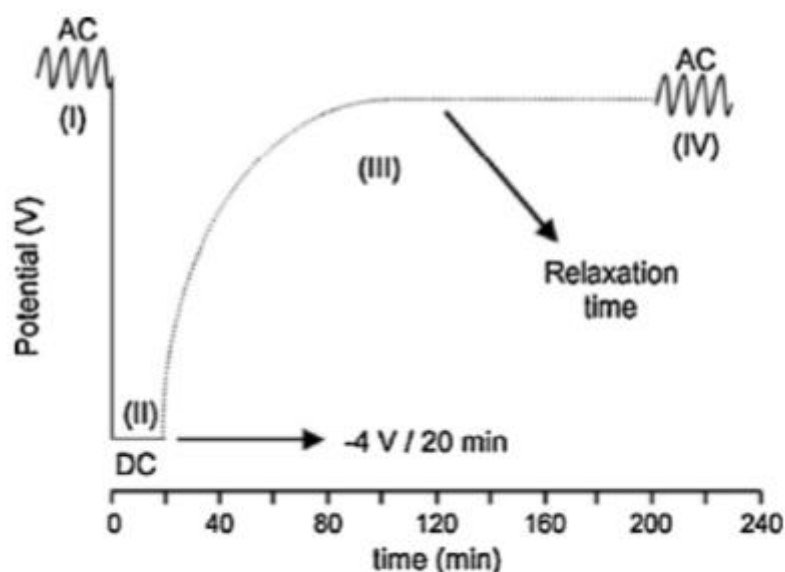


การทดสอบ ACET เริ่มหลังจากการทดสอบ EIS ก่อนในขั้นแรก ประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอน

คือ

1. Cathodic polarization (DC)
2. Relaxation time หรือ Potential relaxation
3. EIS (AC)

หลังจากตรวจสอบลักษณะของชิ้นงานเริ่มต้นโดยการทดสอบ EIS (รอบที่ n-1) จึงเริ่มการเหนี่ยวนำความเค้นที่ชิ้นงานด้วยการทำ cathodic polarization ด้วยค่าศักย์ที่ติดลบมากพอที่ทำให้เกิดการเสื่อมสลายของชั้นเคลือบ เพื่อให้ชิ้นงานเกิดสถานะสมดุลใหม่จึงต้องวัดศักย์ไฟฟ้าในระหว่าง relaxation time ขั้นตอนสุดท้ายหลังชิ้นงานเข้าสู่สมดุลใหม่ ชิ้นงานถูกทดสอบ EIS เพื่อหาค่าทดสอบในสถานะใหม่ โดยทดสอบซ้ำทั้งหมด 6 รอบ ตัวอย่างกระบวนการทดสอบ ACET ดังแสดงในรูปที่ 2.7 [15]



รูปที่ 2.7 แผนภาพขั้นตอนการทดสอบ ACET

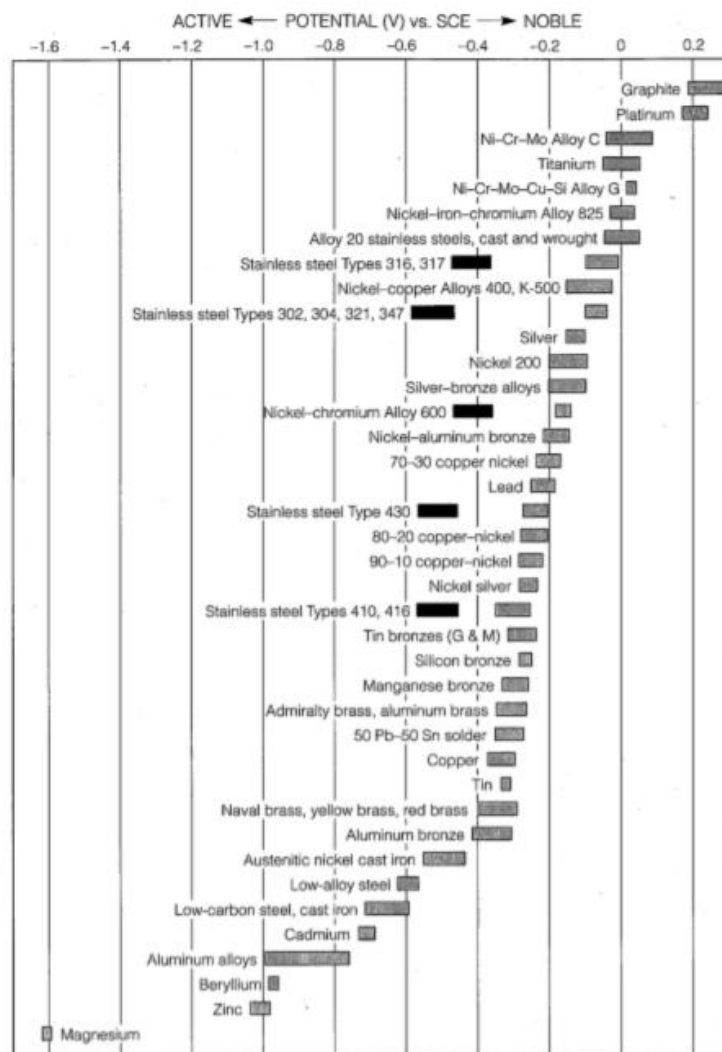
2.2 ชีวการแพทย์

การใช้วัสดุสังเคราะห์เป็นวัสดุทางชีวภาพเข้ามาปลูกถ่ายภายในร่างกายมนุษย์หรือทดแทนกระดูกสำหรับผู้ป่วยที่สูญเสียกระดูก รวมทั้งใช้เป็นอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับร่างกายมนุษย์ เช่น อุปกรณ์สำหรับการผ่าตัด เป็นต้น ต้องคำนึงถึงสมบัติความเข้ากันได้ทางชีวภาพภายในร่างกายมนุษย์ ความแข็งแรง ความแข็ง ความเหนียว โดยไม่แตกหักเสียหายง่ายจากการใช้งาน ความต้านทานการกัดกร่อนจากสภาพแวดล้อมของเหลวภายในร่างกาย และความต้านทานการสึกหรอจากการเสียดสีของข้อต่อหรือการเสียดสีในระหว่างการผ่าตัดในการใช้งานในระยะยาว เป็นต้น

โลหะเป็นวัสดุที่มีการนำมาใช้งานทางด้านทางการแพทย์ ไม่ว่าจะนำมาใช้เป็นอุปกรณ์ด้านการแพทย์ ใช้เป็นวัสดุสังเคราะห์ในการรักษาผู้ป่วย ใช้งานทางทันตกรรม แต่ในความเป็นจริงแล้วไม่สามารถนำโลหะทุกประเภทมาใช้งานทางการแพทย์ได้ โลหะที่นิยมนำมาใช้งานทางการแพทย์ ได้แก่ ไทเทเนียม โลหะผสมไทเทเนียม เนื่องจากมีน้ำหนักเบา ความหนาแน่นต่ำอยู่ที่ 4.42 g/cm^3 ส่งผลให้ค่าความแข็งแรงต่อน้ำหนักสูง (strength to weight ratio) และความต้านทานการกัดกร่อนสูง

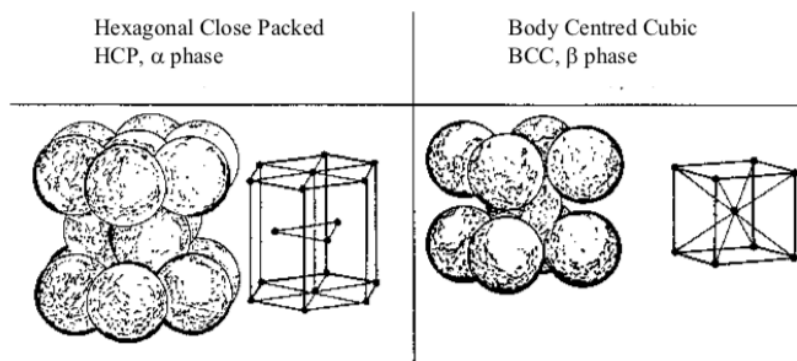
2.3 โลหะผสมไทเทเนียม Ti-6Al-4V

ปัจจุบันไทเทเนียมบริสุทธิ์เชิงพาณิชย์ (CP-Ti) และโลหะผสมไทเทเนียม Ti-6Al-4V (Ti64) ถูกนำมาใช้งานอย่างแพร่หลายสำหรับการใช้งานด้านการปลูกถ่ายกระดูกเทียมและการทำงานที่เกี่ยวข้องกับร่างกายมนุษย์ เนื่องจากมีความเข้ากันได้ทางชีวภาพต่อร่างกายมนุษย์ที่ดีกว่าวัสดุอื่น ค่าความแข็งแรงจำเพาะสูง (specific strength) และความต้านทานการกัดกร่อนที่ดีเยี่ยมจากอนุกรมกัลวานิกของโลหะและโลหะผสมในสารละลายน้ำทะเล ดังแสดงในรูปที่ 2.8 [5] แสดงถึงไทเทเนียมเป็นโลหะที่เฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยา จึงมีความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนได้ดี อย่างไรก็ตามการใช้ CP-Ti นั้นมีข้อจำกัดในด้านความแข็งแรงต่ำและต้านทานการสึกหรอต่ำ [16] ทำให้ Ti-6Al-4V เป็นวัสดุของทางเลือกสำหรับการใช้งานทางด้านชีวการแพทย์

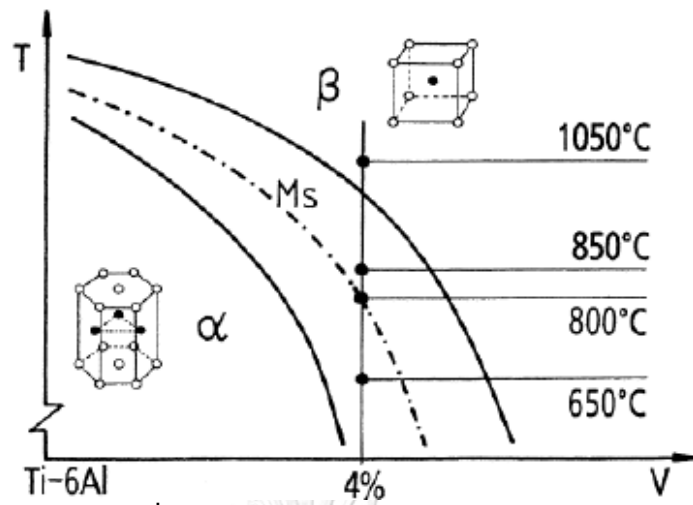


รูปที่ 2.8 อนุกรมกัลวานิก

Ti-6Al-4V เป็นหนึ่งในโลหะผสมไทเทเนียม ที่ได้รับการปรับปรุงมาจากไทเทเนียมบริสุทธิ์ โดยการเติมธาตุผสมหลักคืออะลูมิเนียม (Al) 6% โดยน้ำหนัก และวานาเดียม (V) 4% โดยน้ำหนัก ทำให้ Ti-6Al-4V ประกอบด้วย 2 เฟส ได้แก่ อัลฟาและเบต้า ($\alpha + \beta$) ดังแสดงในรูปที่ 2.9 เนื่องจาก อะลูมิเนียมเป็น α stabilizers มีโครงสร้างผลึกเป็น Hexagonal close packed (HCP) ณ อุณหภูมิห้อง เมื่ออะลูมิเนียมละลายในไทเทเนียมเพียงเล็กน้อยส่งผลให้ความแข็งแรงสูงขึ้น ส่วนวานาเดียมเป็น β stabilizers ที่มีโครงสร้างผลึกเป็น Body centered cubic (BCC) อยู่ในสถานะที่กึ่งเสถียร (metastable) ทำให้มีความเหนียวที่มากขึ้น เมื่อถูกอบชุบทางความร้อน (heat treatment) ที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น ส่งผลให้เฟส β บางส่วนเกิดการตกตะกอนเปลี่ยนแปลงเป็นเฟส α หลังจาก solution treatment metastable หลังจากนั้น α จะก่อตัวเป็นอนุภาคขนาดเล็กที่กระจายทั่วโครงสร้าง เกรนละเอียดมากขึ้น ส่งผลให้ Ti-6Al-4V มีความแข็งแรง ความเหนียวและความต้านทานการกัดกร่อนสูงขึ้น และเกิดเฟสเสถียรที่อุณหภูมิห้อง ดังแสดงในรูปที่ 2.10 [17] โครงสร้างจุลภาคที่สมดุลส่วนใหญ่ประกอบด้วยเฟสอัลฟา α 91% (HCP) และเฟสเบต้า β 9% (BCC) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับอัตราการเย็นตัวและการปรับปรุงชิ้นงาน (heat treatment) [18, 19] Ti-6Al-4V จึงมีความต้านทานการสึกหรอและความแข็งแรงมากกว่าไทเทเนียมบริสุทธิ์ในเชิงพาณิชย์อย่างมีนัยสำคัญ (high strength to weight ratio) [20]

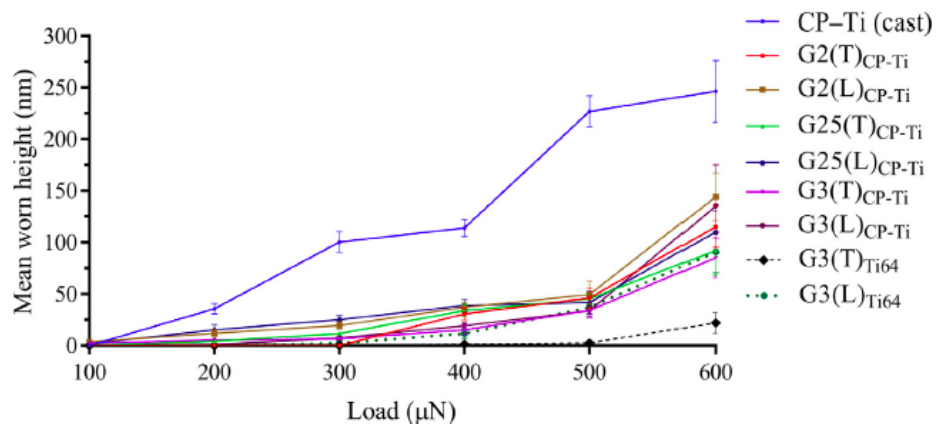


รูปที่ 2.9 โครงสร้างผลึกของ Ti-6Al-4V [18]

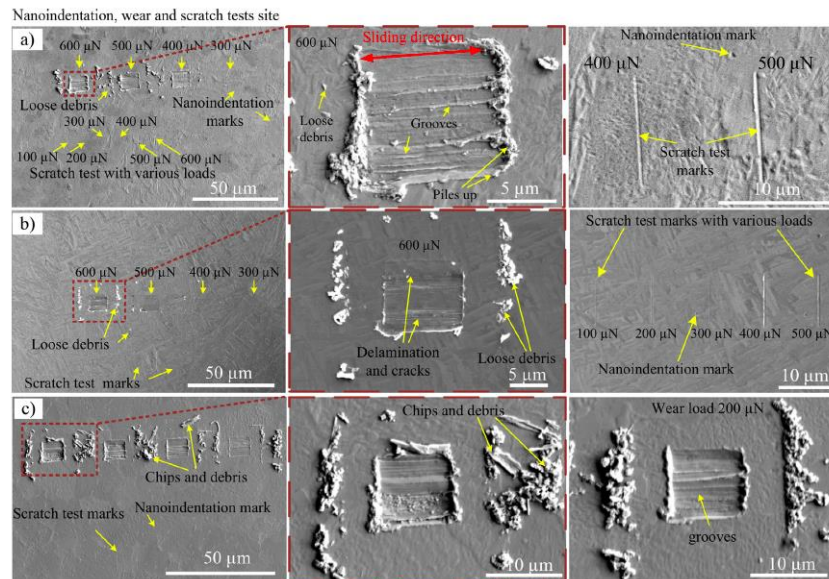


รูปที่ 2.10 Ti-6Al-4V phase diagram [17]

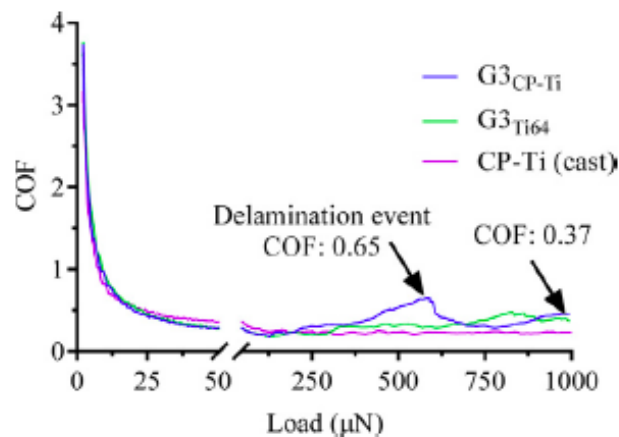
Arash Ataee และคณะ [16] พบว่า Ti-6Al-4V มีความต้านทานการสึกหรอดีกว่า CP-Ti จากค่าความเสียหายจากการทดสอบการสึกหรอ (mean worn height) ที่ต่ำกว่า ดังแสดงในรูปที่ 2.11 โครงสร้างจุลภาคของ Ti-6Al-4V ในการทดสอบ nanoscratch พบว่าเกิดรอยขีดข่วนและเศษการหลุดร่อนของผิวน้อยกว่า CP-Ti ดังแสดงในรูปที่ 2.12 และค่าสัมประสิทธิ์แรงเสียดทาน (coefficient of friction, COF) ของ Ti-6Al-4V แสดงค่าการสึกหรอน้อยที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.11 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า mean worn height และ wear loads ในการวิเคราะห์ Nanowear ของ scaffolds



รูปที่ 2.12 SEM จากการทดสอบ nanoindentation, nanowear และ nanoscratch : a) CP-Ti scaffolds ขึ้นรูปโดย SLM, b) Ti64 scaffolds ขึ้นรูปโดย EBM และ c) CP-Ti ขึ้นรูปโดยการหล่อ



รูปที่ 2.13 กราฟ COF จากการทดสอบ nanoscratch ที่แรงแตกต่างกัน

Ti-6Al-4V จึงถือว่าเป็นโลหะผสมไทเทเนียมที่น่าเชื่อถือและใช้กันอย่างแพร่หลาย จากการมีสมบัติเชิงกลที่ดีเยี่ยม เช่น ความแข็งแรงสูง น้ำหนักเบา อัตราส่วนความแข็งแรงต่อน้ำหนักสูง (strength to weight ratio) ความต้านทานการกัดกร่อนสูงของไทเทเนียมที่ได้จากฟิล์มออกไซด์ปกคลุมทั่วผิวของไทเทเนียม และที่สำคัญมีความเข้ากันได้ทางชีวภาพที่ดีเยี่ยม โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อต้องสัมผัสโดยตรงกับเนื้อเยื่อหรือกระดูกในร่างกายมนุษย์ ซึ่งเป็นสมบัติเด่นของ Ti-6Al-4V จึงเหมาะสมในการใช้งานที่หลากหลายทั้งสำหรับงานที่ต้องพิจารณาเรื่องน้ำหนักเป็นสำคัญ เช่น ด้าน

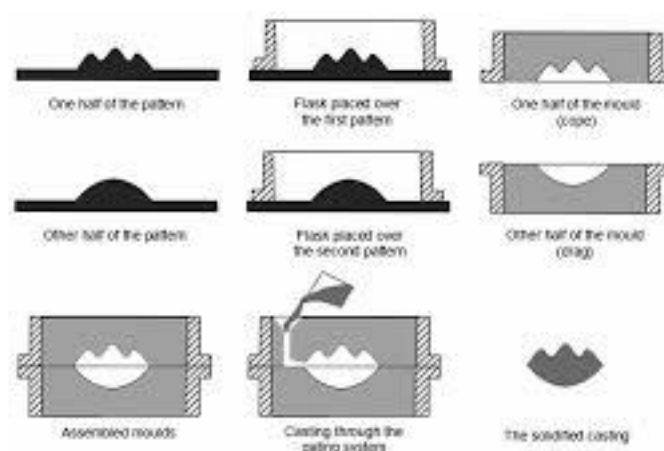
การบินและอวกาศยานยนต์ อุปกรณ์ทางทะเล เวชภัณฑ์ อุตสาหกรรมเคมี การใช้งานอุตสาหกรรม การแพทย์หรือด้านชีวภาพ เช่น การปลูกถ่ายอวัยวะเทียม เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับการผ่าตัด

2.4 วิธีการขึ้นรูปของ Ti-6Al-4V

วิธีการขึ้นรูปวัสดุพิจารณาจากประเภทของวัสดุ สมบัติ วัตถุประสงค์ในการใช้งานวัสดุ และความต้องการในภาคอุตสาหกรรม ซึ่งวิธีการขึ้นรูปวัสดุมีหลากหลายวิธี เช่น การหล่อ การตีขึ้นรูป การรีดขึ้นรูป การฉีดยื่นรูป และการพิมพ์สามมิติ (3D printing) เป็นต้น อย่างไรก็ตามการหล่อเป็นการขึ้นรูปที่นิยมใช้มายาวนานในอุตสาหกรรมและยังมีการขึ้นรูปด้วยการหล่อจนถึงปัจจุบัน ส่วนวิธีการขึ้นรูปวัสดุที่ได้รับการพัฒนาอย่างการพิมพ์สามมิติเป็นการขึ้นรูปที่น่าสนใจและเริ่มมีบทบาทอย่างมากต่อกระบวนการผลิต

2.4.1 การหล่อ (Casting)

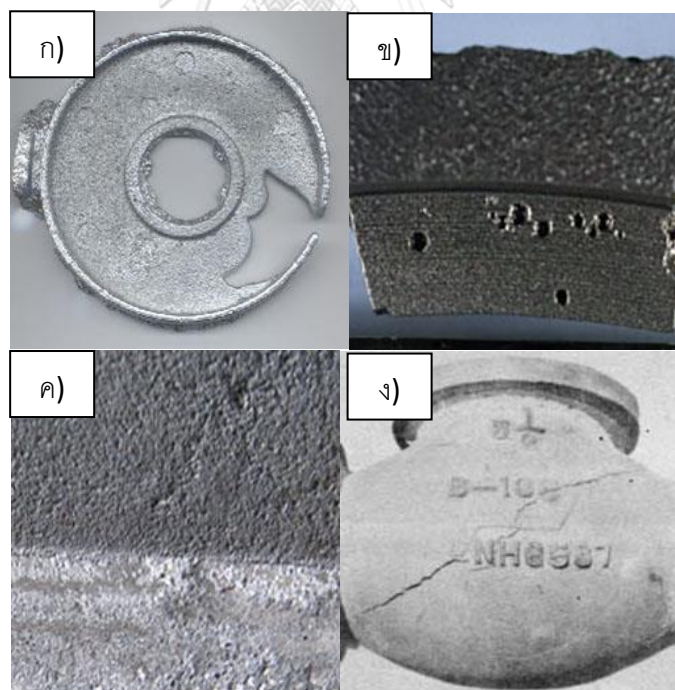
การหล่อเป็นกระบวนการขึ้นรูปชิ้นงานวิธีหนึ่งที่ใช้โลหะหลอมเหลวในการสร้างชิ้นงาน อาศัยการแข็งตัวของน้ำโลหะจากของเหลวเป็นของแข็ง ไม่อาศัยวิธีทางกลเหมือนกับการตีขึ้นรูปและการรีดขึ้นรูป เริ่มต้นกระบวนการหล่อจากการเทน้ำโลหะลงในช่องว่างหรือโพรงแบบหล่อที่ทำจากวัสดุทนไฟ โดยช่องว่างในแม่พิมพ์มีลักษณะเหมือนกับรูปร่างชิ้นงานที่ต้องการ หลังจากเทน้ำโลหะลงในช่องว่างแล้วปล่อยให้ น้ำโลหะเย็นตัวและแข็งตัวลง ได้ชิ้นงานหล่อที่มีลักษณะเหมือนรูปร่างของโพรงแบบหล่อ ดังแสดงในรูปที่ 2.14 [21]



รูปที่ 2.14 ขั้นตอนการขึ้นรูปการหล่อ

การขึ้นรูปโดยวิธีการหล่อสามารถผลิตชิ้นงานในปริมาณมาก (mass production) ส่งผลให้ต้นทุนการผลิตต่ำ สามารถหล่อขึ้นรูปโลหะบางชนิดที่มีโครงสร้างทางโลหะวิทยาที่ไม่สามารถขึ้นรูปได้ด้วยวิธีอื่น ชิ้นส่วนบางอย่างถ้าผลิตด้วยวิธีอื่นอาจจะต้องผลิตเป็นจำนวนมากก่อนนำมาประกอบเป็นชิ้นงานสำเร็จ แต่การหล่อสามารถขึ้นรูปชิ้นงานเป็นชิ้นเดียวกันได้ สามารถควบคุมส่วนผสมทางเคมีและสมบัติได้ง่าย และชิ้นงานที่ได้จากการหล่อมักมีคุณสมบัติที่ไม่สม่ำเสมอ [22]

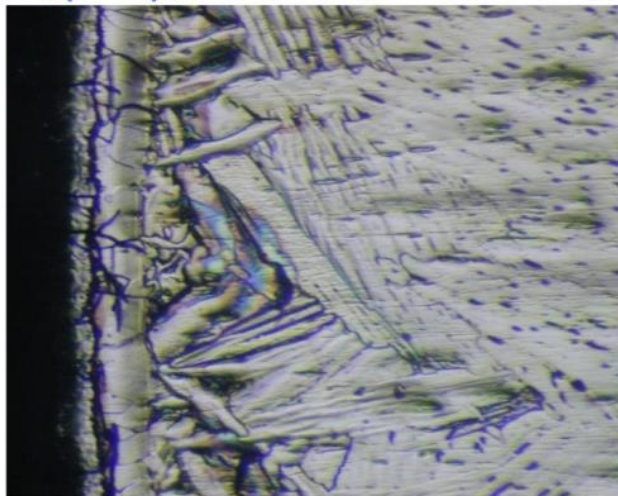
อย่างไรก็ตามการหล่อมักมีข้อจำกัดในเรื่องของการเกิดรูพรุนในชิ้นงานและที่ผิวชิ้นงานจากการหดตัวของน้ำโลหะหรือจากก๊าซที่ละลายอยู่ในน้ำโลหะถูกปล่อยออกมาขณะเย็นตัว เกิดการแยกตัวของธาตุผสม (segregation) หากเทน้ำโลหะด้วยความเร็วที่เร็วจนเกินไปหรือแบบหล่อทรายไม่แน่นพอ อาจทำให้เกิดจากการกัดเซาะของน้ำโลหะกับแบบหล่อทราย ส่งผลให้เนื้อโลหะสกปรกจาก slag, inclusion หรือทรายจากแบบหล่อ ผิวชิ้นงานหยาบ เกิดการไหลไม่เต็มแบบ (Misrun) จากน้ำโลหะที่เทลอมเหลวไม่พอหรือการออกแบบทางเดินน้ำโลหะที่ไม่ดี และหากน้ำโลหะเย็นตัวไม่สม่ำเสมอและชิ้นงานมีมุม ทำให้เกิดการแตกหักเนื่องจากความร้อน ตัวอย่างรูปความเสียหายจากการหล่อแสดงในรูปที่ 2.15 [23]



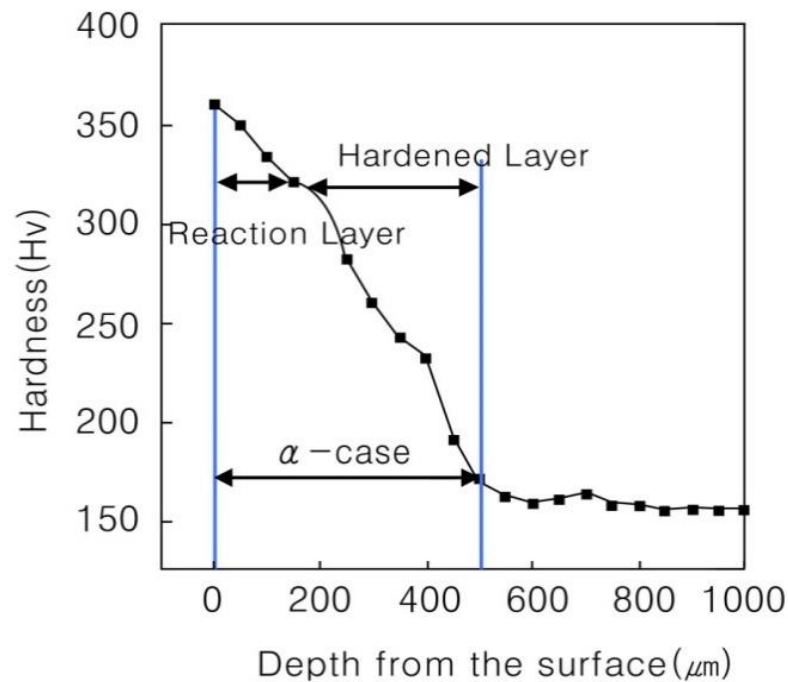
รูปที่ 2.15 ข้อบกพร่องจากการหล่อโลหะ ก) การไหลไม่เต็มแบบ ข) รูพรุน
ค) ผิวหยาบ และ ง) การแตกหักจากความร้อน

นอกจากนี้การขึ้นรูปไทเทเนียมหรือ Ti-6Al-4V ด้วยการหล่อทำให้เกิดชั้นแอลฟาเคส (α -case layer) ขึ้นมา ดังแสดงในรูปที่ 2.16 เนื่องจากบรรยากาศในการหล่อเป็นสิ่งที่ควบคุมได้ยาก โดยชั้นแอลฟาเคสเกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาของไทเทเนียมหลอมเหลวกับบรรยากาศ (ออกซิเจน) ในแบบหล่อ เมื่ออุณหภูมิของไทเทเนียมหลอมเหลวสูงมาก (จุดหลอมเหลว 1670 °C) ออกซิเจนจากออกไซด์จะแพร่สู่พื้นผิวของไทเทเนียมหรือ Ti-6Al-4V จากความสามารถในการละลายของออกซิเจนที่สูงในเฟส α เกิดเป็นชั้นแอลฟาเคสที่ประกอบไปด้วยออกซิเจนจำนวนมาก ซึ่งชั้นแอลฟาเคสแตกต่างกับ TiO_2 ที่เป็นฟิล์มออกไซด์ (passive film) โดยแอลฟาเคสขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุ ความหนาของชั้นแอลฟาเคสของไทเทเนียมหรือ Ti-6Al-4V อยู่ในช่วง 50-500 ไมโครเมตร [24] ดังแสดงในรูปที่ 2.17 ชั้นแอลฟาเคสเป็นชั้นที่มีความแข็งและเปราะกว่าเนื้อพื้นไทเทเนียมมาก ความเหนียวและความแกร่งต่ำและความสามารถในการความต้านทานการล้าต่ำ นำไปสู่การเริ่มต้นและการขยายตัวของรอยแตก จึงมักเกิดปัญหาในการปรับแต่งชิ้นงาน เช่น กิ่ง ขัด เป็นต้น ส่งผลต่อคุณภาพชิ้นงาน

Reaction Layer



รูปที่ 2.16 โครงสร้างจุลภาคของชั้นแอลฟาเคสของ Ti-6Al-4V



รูปที่ 2.17 กราฟระหว่างความแข็งและความลึกของชั้นแอลฟาเคสจากผิวชิ้นงาน Ti-6Al-4V

2.4.2 การพิมพ์สามมิติ (3D printing/Additive manufacturing)

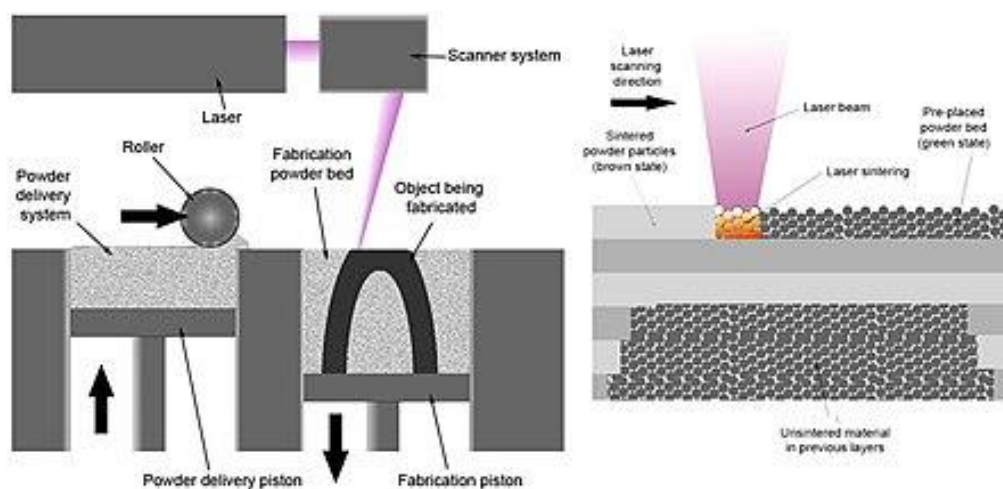
จากข้างต้นได้กล่าวถึงข้อจำกัดของการหล่อ ได้มีการพัฒนาการขึ้นรูปจนกลายมาเป็นการพิมพ์สามมิติ (3D Printing) ซึ่งเป็นหนึ่งในการผลิตแบบเพิ่มเนื้อวัสดุ (Additive manufacturing) เป็นเทคโนโลยีที่น่าจับตามองในปัจจุบัน การพิมพ์สามมิติเป็นการสร้างวัตถุรูปทรงสามมิติขึ้นจากแหล่งการออกแบบโดยใช้คอมพิวเตอร์ (computer aided design หรือ CAD) หรือการสแกนภายใต้การควบคุมของคอมพิวเตอร์ (computed tomography scan หรือ CT scan) โดยชิ้นงานเกิดจากการสร้างขึ้นของวัสดุทีละชั้น (layer by layer) [25-28] การพิมพ์สามมิติมีประโยชน์ในการผลิตอุปกรณ์เครื่องมือทางการแพทย์ วัสดุในการปลูกถ่ายอวัยวะ แบบจำลองอวัยวะที่ซับซ้อน โดยในงานวิจัยของ Monash University ประเทศออสเตรเลีย [28] ได้พัฒนาแบบจำลองร่างกายมนุษย์จากการขึ้นรูปการพิมพ์สามมิติ เช่น หน้าอก ศีรษะ คอ และชิ้นส่วนในร่างกาย ดังแสดงในรูปที่ 2.18 นอกจากนี้การพิมพ์สามมิติ ยังสามารถนำมาใช้งานทางด้านอวกาศ เครื่องมือและใช้เป็นต้นแบบ (Prototyping)



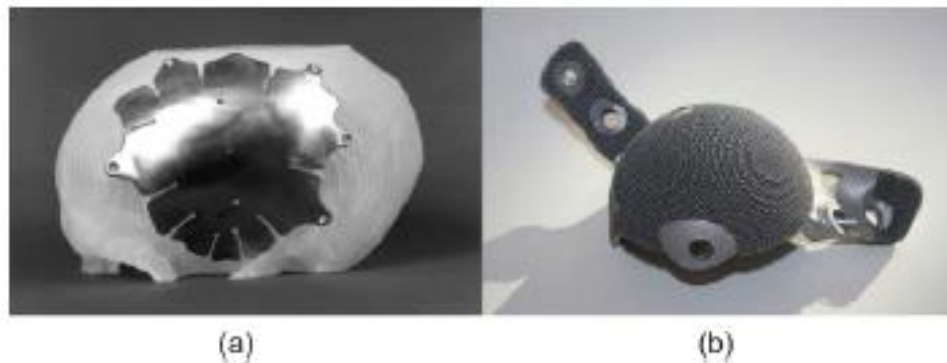
รูปที่ 2.18 แบบจำลองอวัยวะมนุษย์จาก 3D Printing a) ศีรษะ และ b) แขน

เทคนิคการพิมพ์สามมิติมีวิธีการขึ้นรูปหลากหลาย แบ่งออกเป็น 7 ประเภท ได้แก่ binding-jetting, directed energy deposition, material extrusion, material jetting, powder bed fusion, sheet lamination และ vat photopolymerization [27] แต่ละวิธีมีเทคนิคการขึ้นรูปการใช้วัสดุ และจุดประสงค์ในการใช้งานที่แตกต่างกัน โดยเทคนิค powder bed fusion หรือหนึ่งในเทคนิคนี้คือ selective laser melting (SLM) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการขึ้นรูปผงโลหะ

เทคนิค Selective laser melting (SLM) เป็นกระบวนการใช้ลำแสงเลเซอร์พลังงานสูงในการละลายหรือหลอมรวมผงโลหะเข้าด้วยกันทีละชั้นจนสำเร็จได้รูปร่างที่ต้องการ ดังแสดงในรูปที่ 2.19 [29] วัสดุที่ใช้ในกระบวนการ SLM มักใช้โลหะผสม เช่น เหล็กกล้าไร้สนิม, maraging steel, cobalt chromium, inconel 625 และ 718, aluminum AlSi10Mg และ ไทเทเนียม Ti-6Al-4V เป็นต้น [17] Winder J. และคณะ [30] ได้ผลิตกะโหลกศีรษะเทียมจากไทเทเนียมในการปลูกถ่ายอวัยวะเทียม และได้ปลูกถ่ายกระดูกสะโพกที่ผลิตจากไทเทเนียมด้วยการขึ้นรูปแบบ SLM ซึ่งให้ความแข็งแรงสูง น้ำหนักเบา และมีความสามารถในการเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อร่างกายได้ดี ดังแสดงในรูปที่ 2.20

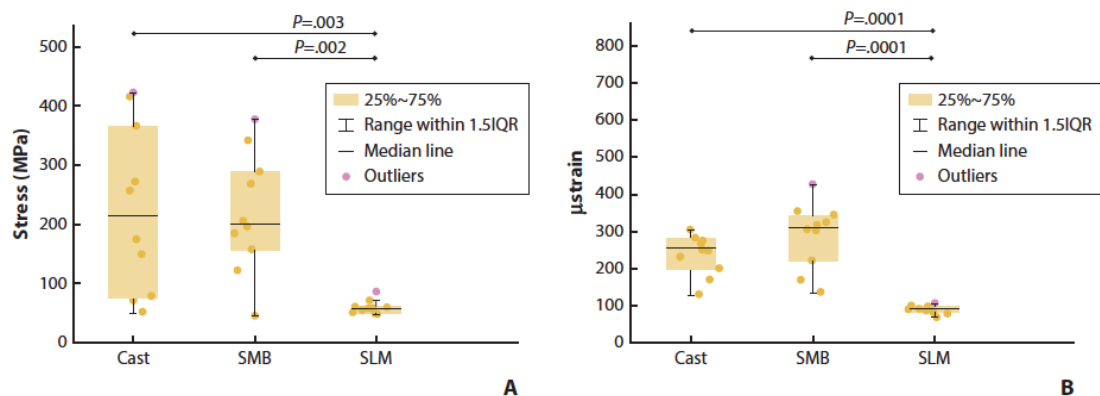


รูปที่ 2.19 กระบวนการขึ้นรูปชิ้นงานแบบ selective laser melting (SLM)



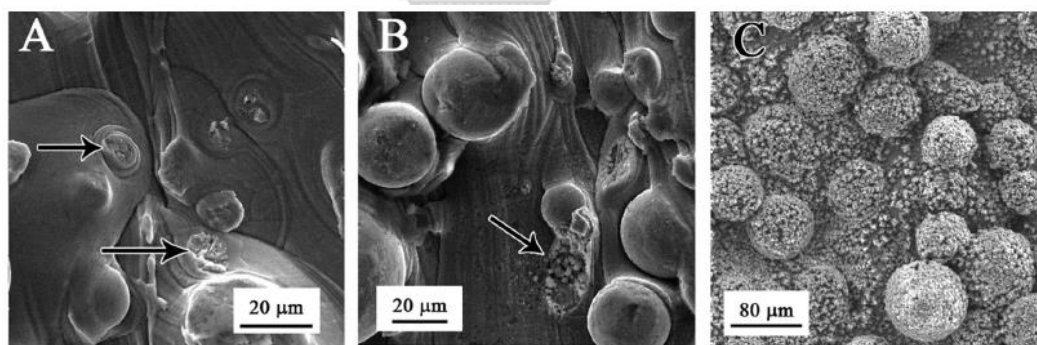
รูปที่ 2.20 a) กระโหลกศีรษะเทียมจากไทเทเนียม และ b) สะโพกเทียมขึ้นรูปโดยวิธี SLM

นอกจากนี้ SLM ยังเป็นการขึ้นรูปชิ้นงานที่ให้ความแม่นยำสูงเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีอื่น Anna Gabriella Camacho Presotto และคณะ [31] ได้ศึกษาผลของการขึ้นรูปชิ้นงาน Co-Cr ด้วยวิธีที่แตกต่างกัน 3 แบบ ได้แก่ การหล่อ (casting), soft metal block (SMB) และ selective laser melting (SLM) ที่มีผลต่อการเบี่ยงเบนของความแม่นยำที่ได้จากกราฟและสมบัติความเค้น-ความเครียด พบว่าเทคนิค SLM แสดงถึงความแม่นยำสูงสุดหรือเกิดการเบี่ยงเบนน้อยที่สุด และมีสมบัติที่ดีที่สุด เนื่องจาก SLM มีค่า elastic modulus สูงสุด จึงอธิบายได้ว่ามีค่าความเค้น-ความเครียดต่ำสุด ดังแสดงในรูปที่ 2.21

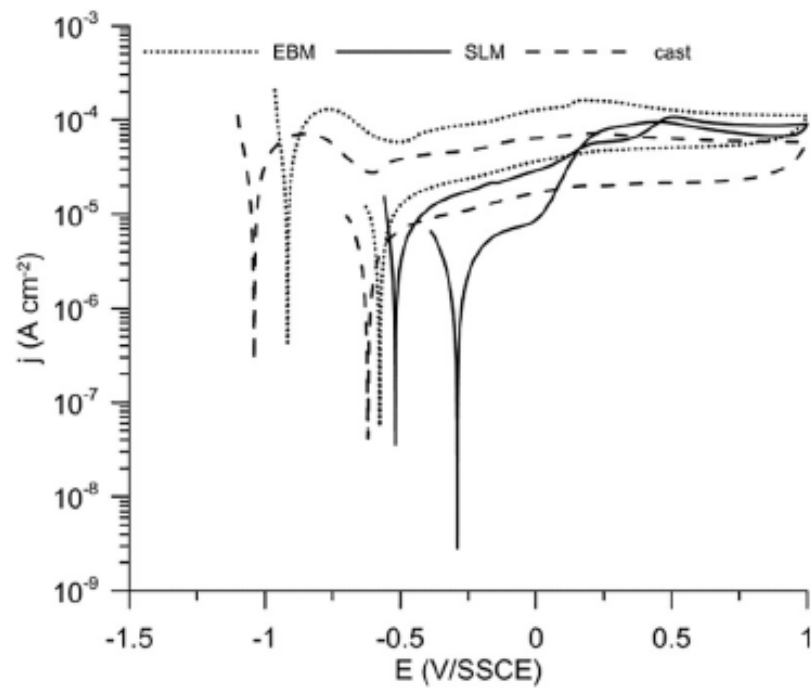


รูปที่ 2. 21 Box และ scatter plots ของ marginal fit values (mm) ด้วยวิธีการขึ้นรูปแบบหล่อ, SMB และ SLM A) Photoelastic model และ B) Strain gauge model

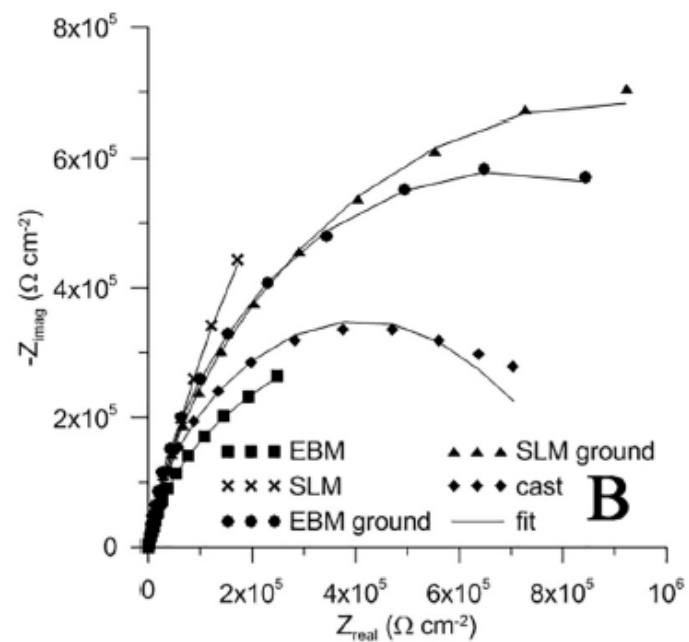
นอกจากนี้ยังพบว่า SLM สามารถเพิ่มความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อน โดย Jaroslav Fojt และคณะ [32] ศึกษาการกัดกร่อนของชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ขึ้นรูปด้วยการพิมพ์สามมิติแบบ Selective laser melting (SLM), Electron beam melting (EBM) และการหล่อ (Casting) ภายใต้สารละลาย 9 g/l NaCl (physiological solution) พบว่า SLM มีความหยาบผิวต่ำกว่า EBM โครงสร้างจุลภาคที่ได้จาก SLM ละเอียดยิ่งกว่าหลังการทดสอบการกัดกร่อน ดังแสดงในรูปที่ 2.22 การทดสอบการกัดกร่อนพบว่าค่า R_p และ impedance ของ SLM มีค่าสูงกว่า EBM และการหล่อ จากการที่ SLM มี active dissolution น้อยกว่า และเกิดชั้นออกไซด์ (oxide layer) ชั้นที่ผิวชิ้นงาน ไม่เกิดการทำให้ชิ้นงานละลายหลังการทดสอบการกัดกร่อน ค่า E_{corr} ของ SLM มีค่าสูงกว่า EBM และการหล่อ และ I_{corr} ของ SLM มีค่าต่ำกว่า EBM และการหล่อ แสดงถึง SLM มีความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนที่สูงกว่า EBM และการหล่อ แสดงบน potentiodynamic curve ในรูปที่ 2.23 และ ค่า impedance ของ SLM มีค่าสูงสุด ดังแสดงบน Nyquist plot ในรูปที่ 2.24 ความหยาบผิวมีผลต่อความสามารถในการเกาะติด (adhesion) โดย proliferation ของเซลล์ในการปลูกถ่ายอวัยวะ จากการที่ SLM มีความหยาบผิวต่ำกว่าความสามารถในการยึดเกาะสูง ส่งผลให้ผิวของชิ้นงานปกคลุมไปด้วยเซลล์ เป็นผลดีในการเพาะเลี้ยงเนื้อเยื่อ ดังแสดงในรูปที่ 2.25



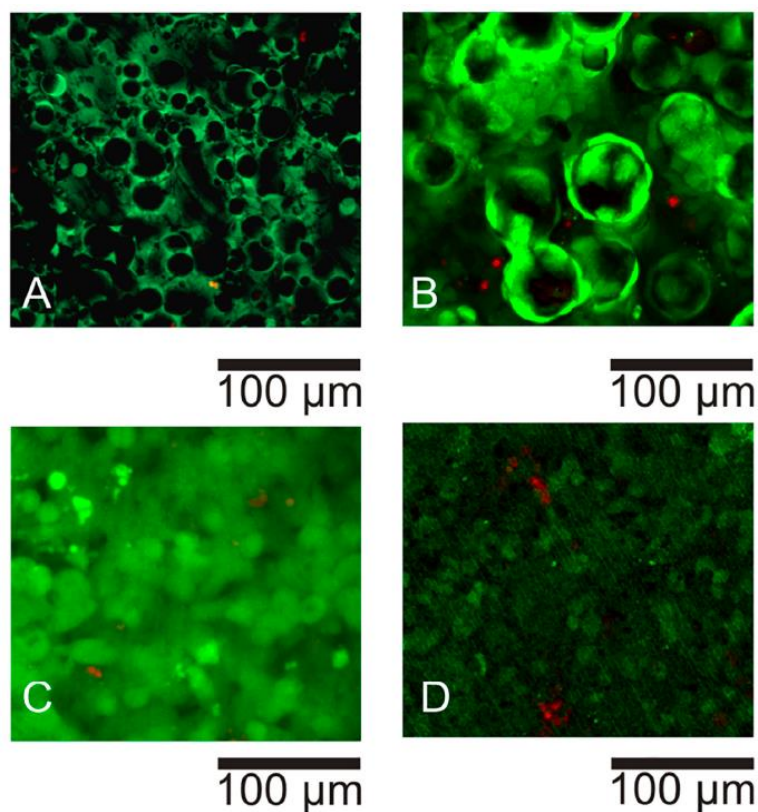
รูปที่ 2.22 รูปถ่ายจาก SEM A) พื้นผิวชิ้นงาน SLM ก่อนทดสอบ (ลูกศรแสดงถึง defects) B) ชิ้นงาน SLM หลังจากทดสอบการกัดกร่อนในสารละลาย PS, pH 4.2, 200 ppm F⁻ (ลูกศรแสดงถึง localized corrosion attack) และ C) ชิ้นงาน EBM หลังจากทดสอบการกัดกร่อนในสารละลาย PS, pH 4.2, 200 ppm F⁻



รูปที่ 2.23 Potentiodynamic curves ของชิ้นงานที่วิธีการขึ้นรูปแตกต่างกัน ภายใต้สภาวะสารละลาย PS, pH 4.2, 200 ppm F⁻



รูปที่ 2.24 Impedance spectra ภายใต้สภาวะสารละลาย PS, pH 4.2



รูปที่ 2.25 U-2 OS cells หลังจากทดสอบเพาะเลี้ยงเนื้อเยื่อบนชิ้นงาน A) SLM B) EBM C), D) หลังจากเพาะเลี้ยงเนื้อเยื่อ 5 วัน (สีเขียวแสดงถึงเซลล์ที่มีชีวิตและสีแดงแสดงถึงเซลล์ที่ตายแล้ว)

การพิมพ์สามมิติสามารถผลิตชิ้นงานที่มีรูปร่างซับซ้อนหรือรูปร่างเฉพาะ ลดการสูญเสียวัสดุ โดยไร้ประโยชน์ ลดค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิตจากการใช้วัสดุในการผลิตเท่ากับปริมาณของชิ้นงานที่ต้องการ เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการขึ้นรูปแบบอื่นที่มีวัสดุส่วนเกินที่ต้องสูญเสียไปเยอะกว่าในกระบวนการผลิต มีการยอมรับว่าการพิมพ์สามมิติเป็นเทคโนโลยีที่จะเพิ่มความเร็วในการผลิตในขณะต้นทุนการผลิตลดลง เนื่องจากการผลิตอื่น เช่น หล่อหรือการรีดขึ้นรูปต้องอาศัยระยะเวลาในการขึ้นรูปชิ้นงานนาน ต้องการเครื่องมือจำนวนมากและมีราคาสูง ในขณะที่การพิมพ์สามมิติแทบจะไม่มีเกี่ยวข้องกับเครื่องใช้ในการผลิต อีกทั้งการขึ้นรูปแบบการพิมพ์สามมิติมีการควบคุมบรรยากาศเป็นอย่างดี จึงไม่ทำให้ออกซิเจนแพร่เข้าไปในผิวของไทเทเนียมจนเกิดเป็นชั้นแอลฟาเคสที่มีความแข็งแรงสูง ส่งผลดีต่อคุณภาพของชิ้นงาน

2.4.3 เปรียบเทียบสมบัติของการขึ้นรูปด้วยการหล่อและการพิมพ์สามมิติ

จากข้อมูลกระบวนการขึ้นรูประหว่างการหล่อและการพิมพ์สามมิติแบบ SLM สามารถเปรียบเทียบสมบัติที่แตกต่างกันได้ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบสมบัติการขึ้นรูประหว่างการหล่อและการพิมพ์สามมิติ

| สมบัติ | การหล่อ | การพิมพ์สามมิติ |
|---------------------------------------|---------|-----------------|
| 1. กำลังการผลิต | มาก | น้อย |
| 2. ต้นทุนการผลิต | ต่ำ | สูง |
| 3. การขึ้นรูปชิ้นงานที่รูปร่างซับซ้อน | ไม่ได้ | ได้ |
| 4. ข้อบกพร่องของชิ้นงาน | มาก | น้อย |
| 5. ชั้นแอลฟาเคส | พบ | ไม่พบ |
| 6. ความต้านทานการกัดกร่อน | ต่ำ | สูง |

2.5 วัสดุเคลือบไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN)

เนื่องจากความต้านทานแรงเฉือนที่ต่ำของ Ti-6Al-4V นอกจากนี้ยังมีสมบัติการต้านการสึกหรอของพื้นผิวที่ไม่ค่อยดีและมีแนวโน้มที่จะเกิดการยึดติดเมื่อสัมผัสกับตัวเองและโลหะอื่น สมบัติเหล่านี้เป็นสิ่งไม่พึงประสงค์สำหรับการใช้งานสกรูหรือแผ่นกระดุกที่ต้องมีการสัมผัสกันตลอดเวลา จึงต้องมีการปรับปรุงพื้นผิวเพื่อพัฒนาสมบัติการสึกหรอของพื้นผิว Ti-6Al-4V

ในช่วงทศวรรษที่ผ่านมา ได้มีการนำเทคนิคการเคลือบฟิล์มบางมาใช้งานทางด้านชีวการแพทย์สำหรับการปลูกถ่ายอวัยวะเทียม เคลือบ photocatalytic ในปอดเทียม เคลือบวัสดุบนเข็มฉีดยา การเคลือบอุปกรณ์เกี่ยวกับตาและการเคลือบผิวเพื่อป้องกันการเสียดสีของเครื่องมือทางศัลยกรรม เป็นต้น

การเคลือบผิวเป็นการพัฒนาสมบัติของวัสดุให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น เช่น ความสามารถในการป้องกันการกัดกร่อน ความแข็งแรง ความสามารถในการต้านทานการขีดสี ขึ้นอยู่กับชนิดของสารเคลือบผิว ซึ่งการเคลือบผิวด้วยเซรามิกสามารถพัฒนาสมบัติของชั้นเคลือบได้ดีขึ้น นอกจากการป้องกันวัสดุจากสภาวะที่รุนแรงแล้วยังทำให้วัสดุมีความแข็งสูงขึ้น แรงเสียดทานต่ำ ความต้านทานการกัดกร่อนและเสียดสีสูงขึ้น และใช้ในการตกแต่งเพิ่มความสวยงามได้ [33] ส่งผลให้อายุการใช้งานยาวนานขึ้น วัสดุหลายชนิดถูกนำมาใช้สำหรับเคลือบผิววัสดุ เช่น ไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) ไทเทเนียมออกไซด์ (TiO₂) โครเมียมออกไซด์ (Cr₂O₃) โครเมียมไนไตรด์ (CrN) เป็นต้น อย่างไรก็ตาม TiN เป็นวัสดุเคลือบที่โดดเด่นสำหรับการใช้งานทางชีวภาพ เนื่องจาก

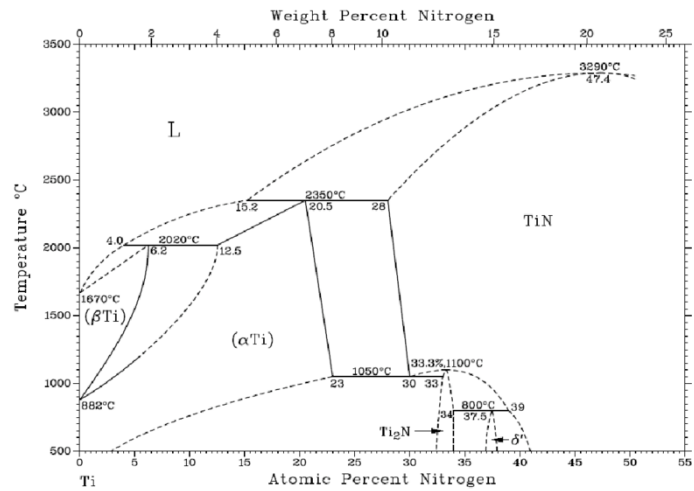
ความสามารถในการเข้ากันได้กับร่างกายมนุษย์และไม่ก่อให้เกิดการแข็งตัวของเลือดที่เกิดขึ้นในหลอดเลือด นอกจากนี้ยังเป็นวัสดุที่มีสมบัติทางกลที่ดี ความแข็งสูงและความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนสูง

สารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) เป็นเซรามิกชนิดหนึ่งที่มีการใช้กันอย่างแพร่หลายในงานหลายประเภททั้งใช้ในการเคลือบเครื่องมือ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ รวมถึงทางด้านชีวการแพทย์ เช่น การปลูกถ่ายกระดูกเทียมที่มีความปลอดภัย [34-36] เนื่องจากการเคลือบ TiN ทำให้ค่าความแข็งผิวสูงขึ้น ความต้านทานการกัดกร่อนและความต้านทานการสึกหรอสูงขึ้น ความต้านทานการเกิดออกซิเดชันเพิ่มมากขึ้น [3, 20] นอกจากนี้ชั้นเคลือบ TiN มีสีทองสามารถนำมาใช้ตกแต่งเพื่อเพิ่มความสวยงาม โดย R. Hubler และคณะ [37] พบว่า TiN มีความแข็งสูง เมื่อเปรียบเทียบกับ Ti/TiN, ZrN, CrV ดังแสดงในตารางที่ 2.3

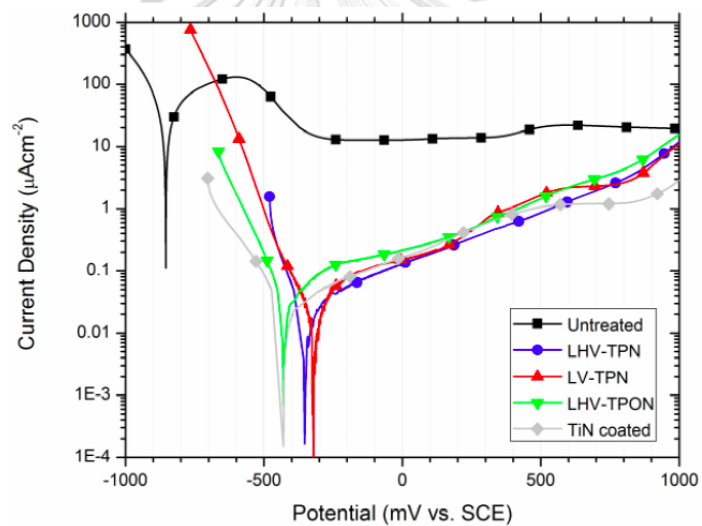
ตารางที่ 2.3 ค่าความแข็งของ 316-L ที่เคลือบฟิล์มบางด้วยสารเคลือบที่แตกต่างกัน

| Sample | Thickness (nm) | Hardness (GPa) | 4 MeV Si Fluence (cm ⁻²) |
|--------------|----------------|----------------|--------------------------------------|
| TiN | 530 | 17.53 | 0 |
| ZrN | 480 | 13.28 | 0 |
| Ti/TiN (AD) | 550 | 14.25 | 0 |
| Ti/TiN (IBM) | 550 | 10.53 | 1 × 10 ¹⁵ |
| Cr/V (AD) | 440 | 12.58 | 0 |
| Cr/V (5.14) | 440 | 9.98 | 5 × 10 ¹⁴ |
| Cr/V (1.15) | 440 | 9.15 | 1 × 10 ¹⁵ |

โครงสร้างผลึกทั่วไปของ TiN คือ Rock-salt (FCC) แผนภาพเฟสของ TiN [38] แสดงในรูปที่ 2.26 A. Scerri และคณะ [20] พบว่าการเคลือบด้วย TiN ลงบน Ti-6Al-4V ให้ค่าความแข็งสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานอื่นในการทดลอง รวมถึงชิ้นงานที่ไม่เคลือบผิว ทำการทดสอบการกัดกร่อนแบบแช่ชิ้นงานไว้ในสารละลาย (immersion corrosion testing) ภายใต้อิทธิพลของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 250 มิลลิลิตร 4M-HCl ที่อุณหภูมิ 25 °C พบว่าการเคลือบผิวด้วย TiN ไม่พบการเสื่อมสภาพของชั้นเคลือบและไม่มีสัญญาณว่าจะเกิดการกัดกร่อน แสดงถึงการต้านทานการกัดกร่อนที่ดีเยี่ยมเมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานที่ไม่เคลือบผิว ดังแสดงใน potentiodynamic curve รูปที่ 2.27



รูปที่ 2.26 แผนภาพเฟสของ TiN



รูปที่ 2.27 potentiodynamic curve ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่เคลือบผิว TiN ด้วยกระบวนการ PVD ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก

2.6 กระบวนการเคลือบ

การเคลือบเป็นวิธีการปรับปรุงผิววัสดุเพื่อให้มีสมบัติทางกลที่ดีขึ้น ชั้นเคลือบสามารถสร้างขึ้นโดยหลากหลายวิธีการ เช่น การเคลือบสปินโซลเจล การเคลือบไอทางเคมี (CVD) และการเคลือบไอทางกายภาพ (PVD) ฯลฯ การเลือกวิธีการเคลือบขึ้นอยู่กับวัสดุเคลือบ พื้นผิว และวัตถุประสงค์ของการเตรียมชิ้นงาน อย่างไรก็ตาม การเคลือบไอทางกายภาพเป็นวิธีการที่โดดเด่นและนิยมใช้สำหรับการสร้างชั้นเคลือบ เนื่องจากเคลือบไอทางกายภาพจำเป็นต้องมีการสร้างไอของวัสดุเคลือบเพื่อที่จะ

นำมาเคลือบลงบนผิวชิ้นงาน การสร้างโออาจสร้างโดยวิธีการระเหยหรือสปัตเตอริง (sputtering) ไม่จำเป็นต้องเกิดปฏิกิริยาเคมี ทำให้มีความอิสระมากกว่าการเคลือบไอทางเคมีเพราะขั้นตอนระหว่าง การเคลือบเป็นอิสระจากกัน สามารถควบคุมโครงสร้างหรืออัตราการเคลือบได้ การเคลือบไอทาง กายภาพจึงสะดวก เชื่อถือได้และยืดหยุ่น สามารถเคลือบวัสดุได้หลายชนิดบนชิ้นงานหลายชนิด ที่อุณหภูมิต่ำ ในขณะที่การเคลือบไอทางเคมีนั้นเป็นการเคลือบผิวจากสถานะแก๊สลงบนผิวชิ้นงาน จากการอาศัยปฏิกิริยาเคมี จึงถูกจำกัดด้วยอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาทำให้โครงสร้างหรือคุณภาพ ของชั้นเคลือบที่ได้ถูกจำกัดไปด้วย เคลือบไอทางกายภาพสามารถสร้างชั้นเคลือบเซรามิก รวมถึง สามารถสร้างชั้นเคลือบ TiN เพื่อเพิ่มความทนต่อการกัดกร่อน แรงเสียดทานและการสึกหรอ นอกจากนี้ชั้นเคลือบจำนวนมากจากเคลือบไอทางกายภาพ มีสมบัติความเข้ากันได้กับร่างกายที่ดีและ เหมาะสมในการนำมาเคลือบชิ้นงานทางการแพทย์ เช่น อวัยวะเทียม, อุปกรณ์และเครื่องมือ ทางการแพทย์

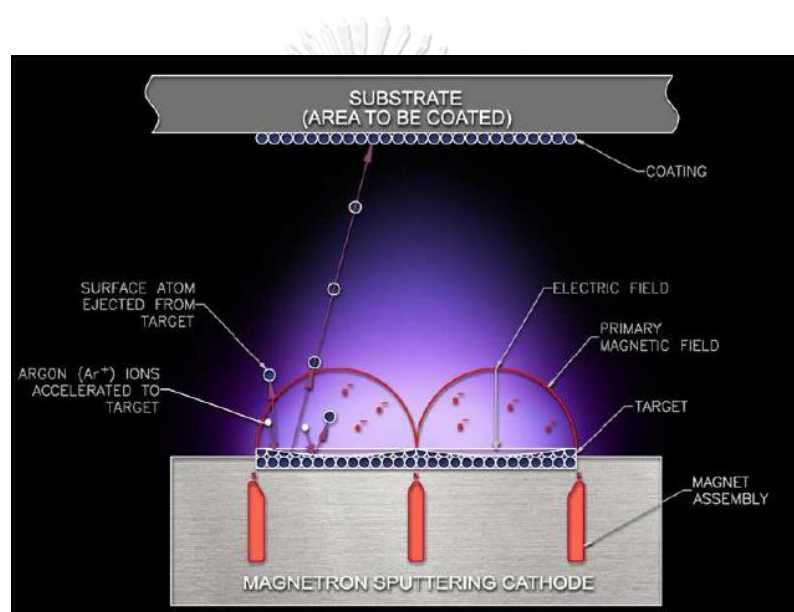
การเคลือบไอทางกายภาพสามารถสร้างโอได้จากการระเหยหรือการสปัตเตอริงมีหลากหลาย เทคนิก เช่น high power impulse magnetron sputtering, cathodic arc evaporation, dc magnetron sputtering, pulsed laser deposition และ electron beam evaporation หรือ hybrid deposition เป็นต้น แต่ละเทคนิคมีเงื่อนไขเฉพาะสำหรับการออกแบบการเคลือบที่ แตกต่างกันไป

2.6.1 DC magnetron sputtering (DCMS)

DCMS เป็นหนึ่งในเทคนิคการเคลือบไอทางกายภาพ (PVD) ที่มีการใช้อย่างยาวนาน ในทางเทคนิคการผลิตแผ่นฟิล์มบาง โดย DCMS เป็นเทคนิคที่กระบวนการผลิตไม่ซับซ้อนแต่ยัง สามารถผลิตฟิล์มบางที่มีคุณภาพสูง ง่ายต่อการควบคุมกระบวนการผลิต อีกทั้ง DCMS เป็น กระบวนการเคลือบที่ต้นทุนการผลิตไม่สูง เพราะอาศัยแหล่งจ่ายไปกระแสตรง (DC) เป็นการผลิต ที่ง่าย จึงนิยมใช้ในอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลาย

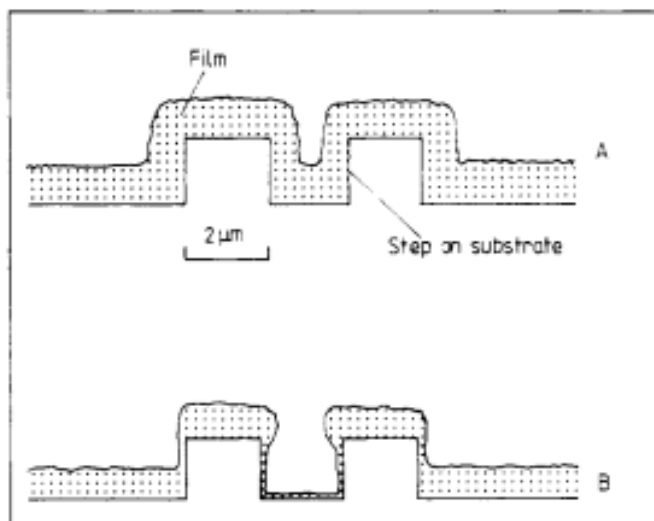
เริ่มต้นกระบวนการจากห้องสุญญากาศถูกปรับความดันให้อยู่ที่ฐานความดันเพื่อกำจัดน้ำ อากาศและสิ่งปนเปื้อนออกไป จากนั้นจึงเติมด้วยแก๊สเฉื่อยที่มีความบริสุทธิ์สูงโดยทั่วไปมักจะใช้ อาร์กอน ความดันในการสปัตเตอริงทั่วไปอยู่ที่ 0.5 mTorr ถึง 100 mTorr ไฟฟ้ากระแสตรงอยู่ในช่วง -2 ถึง -5 kV จะถูกนำไปใช้กับวัสดุเป้าหมายซึ่งเป็นแคโทดหรือประจุลบ ส่วนวัสดุที่ต้องการเคลือบถูก ต่อเข้ากับประจุบวกหรือแอโนด เมื่ออะตอมก๊าซอาร์กอนที่เป็นกลางทางไฟฟ้าชนหรือปะทะกับวัสดุ เป้าหมายที่มีประจุลบอย่างแรง จะเกิดการเปลี่ยนสถานะเป็นพลาสมา อะตอมที่ระเหยกลายเป็นไอ เหล่านี้จะถูกสะสมและควบแน่นบนพื้นผิววัสดุที่จะทำการเคลือบเป็นแผ่นฟิล์มบาง

การนำแม่เหล็กถาวรไว้ด้านหลังแคโทด เพื่อสร้างสนามแม่เหล็กจากการดักจับอิเล็กตรอนที่อยู่บริเวณด้านหน้าของวัสดุเป้าหมาย สนามแม่เหล็กก่อตัวเป็นอนุโมเมนต์ ซึ่งจะดักจับอิเล็กตรอนใกล้พื้นผิวของชิ้นงาน การปะทะกันระหว่างอิเล็กตรอนกับอนุภาคแก๊สเพิ่มขึ้น เกิดการไอออไนเซชันและความหนาแน่นของพลาสมาเพิ่มขึ้นที่ด้านหน้าของวัสดุเป้าหมาย เป็นผลให้การชนกันของอิเล็กตรอนเพิ่มมากขึ้น นำไปสู่ sputter yield และ อัตราการเคลือบฟิล์มบางเพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพของฟิล์มสูงกว่าการสปัตเตอริงปกติ ดังแสดงในรูปที่ 2.28 [39] นอกจากนี้ DCMS ยังช่วยให้กระแสสูงซึ่งที่ความดันแก๊สต่ำซึ่งให้อัตราการสะสมฟิล์มบางสูงซึ่ง ช่วยป้องกันสิ่งปนเปื้อนจากการเคลือบฟิล์มโดยใช้แก๊สเฉื่อย ช่วยเพิ่ม mean free path ทำให้การปะทะกันน้อยลงและช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของฟิล์ม



รูปที่ 2.28 กระบวนการเคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS [39]

ฟิล์มบางที่ได้จาก DCMS มีสมบัติการยึดติดที่ดี ฟิล์มมีความสม่ำเสมอและสามารถเคลือบผิวชิ้นงานได้อย่างทั่วถึงหรือเรียกว่า step coverage [40] ดังแสดงในรูปที่ 2.29



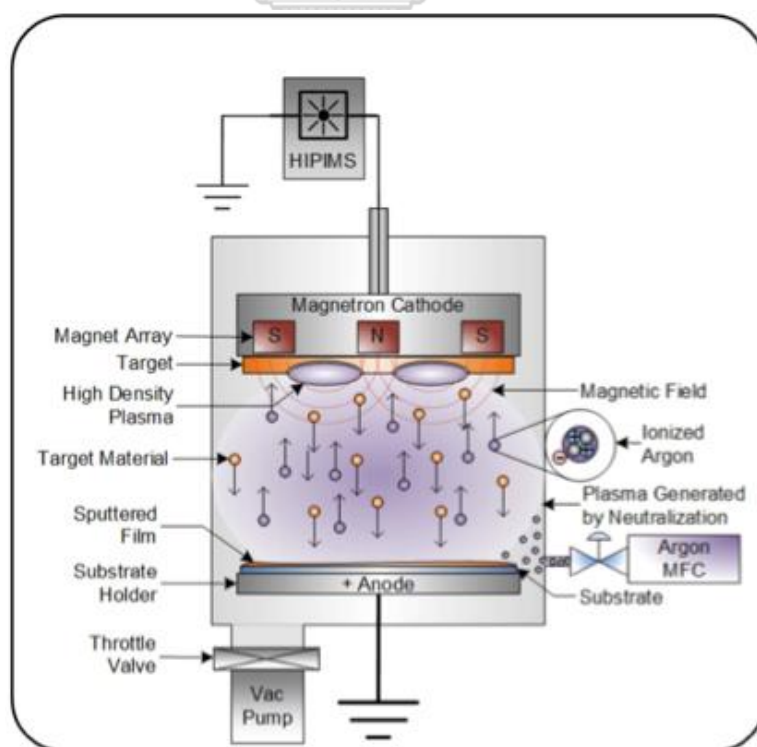
รูปที่ 2.29 step coverage ของ A) การเคลือบฟิล์มบางอย่างทั่วถึงบนผิวชิ้นงาน (ดี)
B) การเคลือบฟิล์มบางอย่างไม่ทั่วถึงบนผิวชิ้นงาน (ไม่ดี) [30]

DCMS สามารถใช้เคลือบชิ้นส่วนโลหะขนาดเล็กในวงจรไฟฟ้า, อุปกรณ์แม่เหล็กทั่วไป, ฟลอปปีดิสก์, เทป (Co, Fe, Co-Pt, Co-Cr, Co-Ni เป็นต้น), อุปกรณ์ตรวจจับแก๊ส, ฟิล์มโลหะเพื่อป้องกันการกัดกร่อน (Cr-Ni) หรือตกแต่งเพื่อความสวยงาม เป็นต้น เทคนิค DCMS สามารถสร้างผิวเคลือบจากวัสดุได้หลายชนิด เช่น ไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN), ไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ (TiAlN), โครเมียมไนไตรด์ (CrN), เซอร์โคเนียมไนไตรด์ (ZrN), อะลูมิเนียมโครเมียมไทเทเนียมไนไตรด์ (AlCrTiN), ไทเทเนียมอะลูมิเนียมซิลิกอนไนไตรด์ (TiAlSiN) และอะลูมิเนียมโครเมียมไทเทเนียมซิลิกอนไนไตรด์ (AlCrTiSiN) เป็นต้น

2.6.2 High power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) หรือ High power pulse magnetron sputtering (HPPMS)

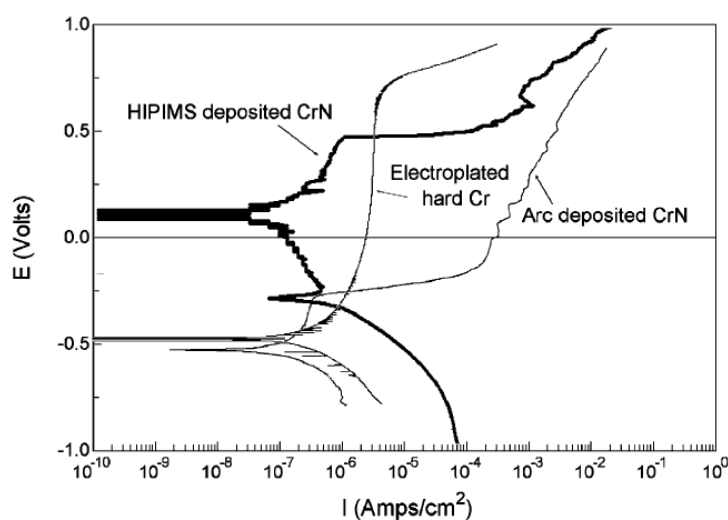
เนื่องจากภายใต้พลังงานและความดันเดียวกัน เทคนิคการเคลือบแบบ DC magnetron sputtering (DCMS) ยังมีข้อจำกัดในการเคลือบผิว ส่งผลให้ประสิทธิภาพของชั้นเคลือบต้องการการพัฒนา ซึ่งนำไปสู่การพัฒนากระบวนการเคลือบที่หลากหลาย อย่างไรก็ตามเทคนิค High power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) เป็นเทคโนโลยีการเคลือบผิวที่ได้รับการพัฒนาในปัจจุบัน

HiPIMS เป็นเทคโนโลยีการสปัตเตอร์ริงที่ใช้สำหรับการเคลือบไอทางกายภาพของการเคลือบฟิล์มบาง รูปกระบวนการดังแสดงในรูปที่ 2.30 [41] ใช้หลักการพื้นฐานจากแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง (magnetron sputtering) อาศัยการกระตุ้นพลังงานสูงที่จ่ายให้กับแคโทดจากแหล่งกำเนิดพลังงานพัลส์แรงดันสูงโดยใช้ไฟฟ้ากระแสตรง (AC) HiPIMS ให้แรงดันไฟฟ้าสูงมากไปที่วัสดุเป้าหมายในช่วงเวลาสั้นๆ (pulse time) โดยทั่วไปใช้เวลาประมาณ 100 μs (duty time น้อยกว่า 10%) กำลังโดยเฉลี่ยประมาณ 20 kW พร้อมความถี่ต่ำ ความหนาแน่นกระแสประมาณ 2 A/cm^2 [42] เทคนิคนี้ใช้ประโยชน์จากไอออนไนเซชันที่เกิดจากพัลส์พลังงานสูง ความหนาแน่นพลังงานสูง (Power densities) ที่ส่งไปยังวัสดุเป้าหมายนั้นอยู่ในระดับ kW/cm^2 โดยทั่วไปประมาณ 1–3 kW/cm^2 เมื่อเปรียบเทียบกับแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงแบบดั้งเดิม ที่มีความหนาแน่นพลังงานประมาณ 1–10 W/cm^2 ทำให้สัดส่วนของการสปัตเตอร์ริงกลายเป็นไอออนเพิ่มขึ้น ซึ่งจำนวนรอบพัลส์ในการปล่อยพลังงานสูงนั้นมีจำนวนรอบที่น้อย เกิดการไอออไนเซชันของโลหะในรูปแบบพลาสมาสูง (สูงสุด 90%) ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูงขึ้น (10^{19} m^{-3}) [3] เกิดการเคลือบของไอออนลงบนชั้นเคลือบมีประสิทธิภาพมากขึ้น การชนกันของไอออนทำให้เกิด compressive strength [35] ความสามารถในการเกาะติดระหว่างชั้นเคลือบกับผิววัสดุเพิ่มขึ้น ผิวชั้นงานเรียบมากขึ้น crystallinity และความแข็ง [43]



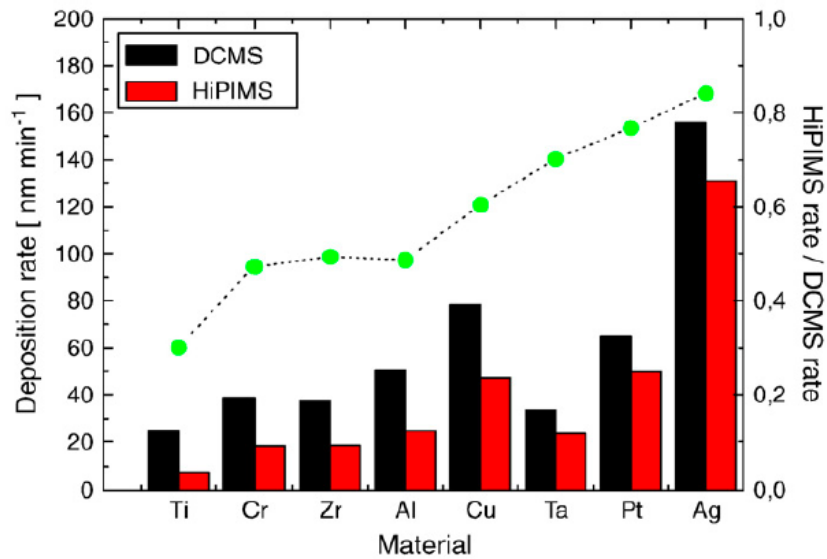
รูปที่ 2.30 กระบวนการเคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS [41]

นอกจากนี้เทคนิค HiPIMS ยังเพิ่มประสิทธิภาพการควบคุมทิศทางและพลังงานฟลักซ์ไอออน [44] ความสม่ำเสมอของชั้นเคลือบและความหนาแน่นของชั้นเคลือบเพิ่มขึ้นจากการเคลื่อนที่ของอะตอมบนผิววัสดุดีขึ้นโดยไม่เกิดการสร้าง macroparticle [45-47] ไม่ทำให้วัสดุเป่าหรืออื่นๆในระบบเกิดความร้อนที่สูงเกินไป วัสดุเป่ามีโอกาสที่จะเย็นตัวลงในช่วงที่ไม่ได้ปล่อยพลังงาน (off duty) ส่งผลให้พลังงานแคโทดเฉลี่ยต่ำลงประมาณ 1-10 kW ซึ่งช่วยรักษาเสถียรภาพของกระบวนการ แต่เนื่องจากต้องใช้ความดันที่สูงในแต่ละพัลส์ ทำให้อัตราการสปีดเตอริงต่ำกว่าเทคนิค DCMS ที่มีกำลังไฟฟ้าเดียวกัน [48] นอกจากนี้ HiPIMS ยังช่วยเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนและความต้านทานการเสียดสี โดย A.P. Ehasarian และคณะ [47] พบว่าการเคลือบ CrN ด้วยเทคนิค HiPIMS ทำให้ความต้านทานการกัดกร่อนเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิค electroplating และ arc deposit ดังแสดงในรูปที่ 2.31

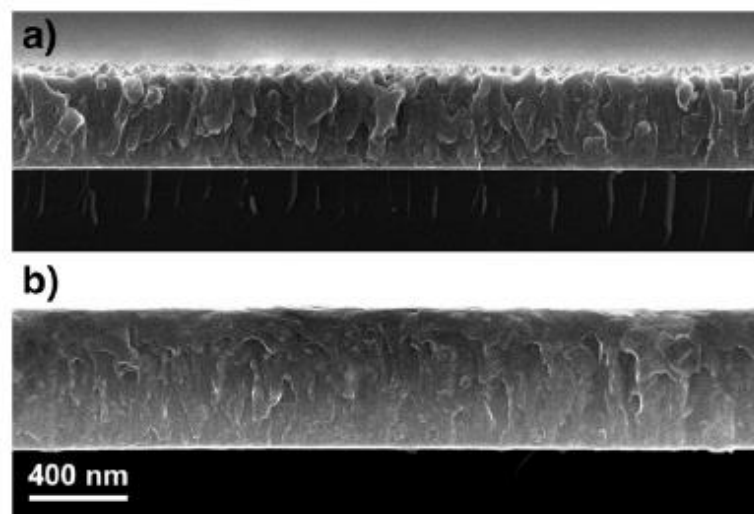


รูปที่ 2.31 กราฟ Polarization curve ของชั้นเคลือบ CrN โดยเทคนิค HiPIMS, arc evaporation และ electroplating

Mattias Samuelsson และคณะ [49] ได้เปรียบเทียบการเคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS และ DCMS ลงบน Si โดยวัสดุเคลือบแตกต่างกัน ดังนี้ Ti, Cr, Zr, Al, Cu, Ta, Pt และ Ag พบว่า HiPIMS มี deposit rate ต่ำกว่า DCMS ทุกวัสดุเคลือบ ดังแสดงในรูปที่ 2.32 แต่โครงสร้างชั้นเคลือบจากเทคนิค HiPIMS มีความหนาแน่นมากกว่า DCMS 96.5% รูพรุนในโครงสร้างน้อยกว่า ดังแสดงในรูปที่ 2.33 ซึ่งการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของชั้นฟิล์มบางสัมพันธ์กับการไอออไนเซชันที่สูงขึ้น



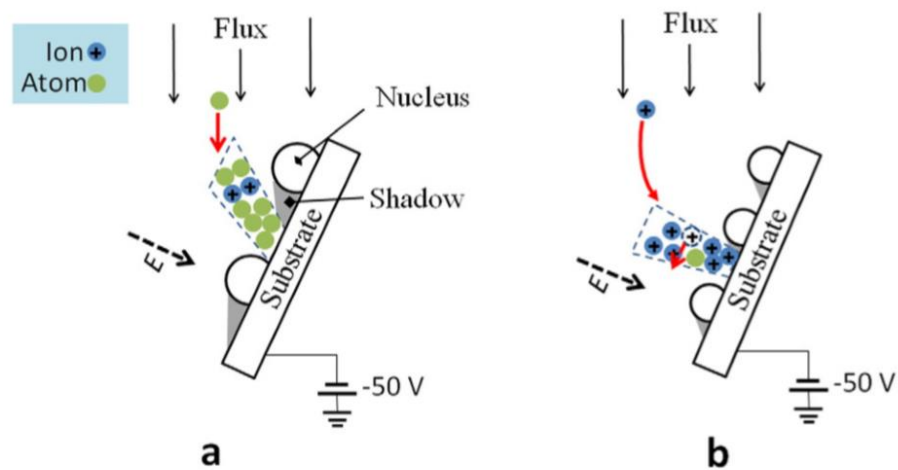
รูปที่ 2.32 deposition rates ของชั้นงานที่เคลือบโดย DCMS และ HiPIMS แผนภูมิแท่ง (แกนซ้าย) และ scatter plot (แกนขวา)



รูปที่ 2.33 รูปตัดขวางจาก SEM ของฟิล์มไทเทเนียมบนซิลิกอนที่เคลือบผิวโดย a) DCMS และ b) HiPIMS

เนื่องจาก HiPIMS ให้ความหนาแน่นของพลาสมาสูง พลังงานในการเคลือบของพลาสมาสูง ความหนาแน่นของชั้นเคลือบสูง การยึดเกาะระหว่างชั้นเคลือบและผิวชั้นงานดีขึ้น [47] และสามารถเคลือบลงบนวัสดุที่รูปร่างซับซ้อนได้ ข้อดีเหล่านี้ทำให้ HiPIMS เป็นที่นิยมมากขึ้นสำหรับการสร้างชั้นเคลือบที่มีความหนาแน่นสูง มีการเติบโตของโครงสร้างโดยไม่มีช่องว่างบนพื้นผิว ช่วยลดปัญหา self-shadowing effect ดังแสดงในรูปที่ 2.34 [43] ซึ่งเป็นปัญหาที่มักพบในเทคนิค DCMS ที่ไม่

สามารถเคลือบผิวชิ้นงานบริเวณซอกหลืบหรือมุม (line-of-site) ได้ โดยรูปที่ 2.34a) สำหรับเทคนิค DCMS อะตอมตกลงมาที่ชิ้นงานตามแนวเส้นตรงและอะตอมไม่สามารถเคลือบลงที่ด้านหลังของนิวเคลียสได้ ในขณะที่ตัวของอะตอมที่ต่ำ จึงเกิด self-shadowing effect ขึ้น และรูปที่ 2.34b) สำหรับเทคนิค HiPIMS มีพลังงานในการเคลื่อนที่ที่อ่อนมาก อะตอมสามารถเคลือบบริเวณซอกหลืบได้



รูปที่ 2.34 self-shadowing effect

บทที่ 3

ขั้นตอนการทดลอง

3.1 วัสดุที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 โลหะที่ขึ้นรูปด้วยการพิมพ์สามมิติ

ผงโลหะไทเทเนียมผสม Ti-6Al-4V เกรด 5 ถูกนำมาขึ้นรูปด้วยการพิมพ์สามมิติ (3D printing) ขนาด 20 x 10 x 2 มิลลิเมตร โดยชิ้นงานได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทเมติคูลี่ (Meticuly Co., Ltd.)

3.1.2 แผ่นซิลิกอน (Si wafer)

แผ่นซิลิกอนเพื่อใช้ในการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคและความหนาของชั้นเคลือบ TiN ที่สร้างจากสองเทคนิค คือ DCMS และ HiPIMS

3.2 วิธีการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ชั้นเคลือบ TiN ถูกสร้างขึ้นบนชิ้นงาน Ti-6Al-4V (Ti64) ด้วยวิธีเคลือบไอทางกายภาพ (PVD) เทคนิค DC magnetron sputtering (DCMS) และเทคนิค High power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) โดยใช้ก๊าซอาร์กอน (Ar) และก๊าซไนโตรเจน (N_2) เป็นก๊าซทำงาน และก๊าซปฏิกิริยาตามลำดับ แบ่งชิ้นงานออกเป็น 3 กลุ่มได้แก่

- 1) ชิ้นงาน Ti-6Al-4V ขึ้นรูปด้วยการพิมพ์สามมิติที่ไม่ผ่านการเคลือบผิว
- 2) ชิ้นงาน Ti-6Al-4V ขึ้นรูปด้วยการพิมพ์สามมิติที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS เป็นระยะเวลาในการเคลือบผิว 5 10 และ 25 นาที
- 3) ชิ้นงาน Ti-6Al-4V ขึ้นรูปด้วยการพิมพ์สามมิติที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS เป็นระยะเวลาในการเคลือบผิว 5 10 และ 25 นาที

3.2.1 การเตรียมชิ้นงาน

ในงานวิจัยนี้ Ti-6Al-4V ถูกเตรียมจากการขึ้นรูปด้วยวิธีการพิมพ์สามมิติประเภท Selective laser melting (SLM) ขนาดชิ้นงาน 20 x 10 x 2 มิลลิเมตร ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทเมติคูลี (Meticuly Co., Ltd) ดังแสดงในรูป 3.1 ชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยการพิมพ์สามมิติถูกขัดด้วยกระดาษทรายหมายเลข 80 ถึง 2000 ตามลำดับ หลังจากนั้นชิ้นงานทุกชิ้นถูกนำมาขัดเงาด้วยผงเพชรขนาดอนุภาค 1 ไมโครเมตร ก่อนติดตั้งชิ้นงานบนที่ยึดจับ ชิ้นงาน Ti-6Al-4V ถูกทำความสะอาดโดยอัลตราโซนิกด้วยอะซิโตนเป็นเวลา 5 นาที ชิ้นงานที่เตรียมผิวเรียบร้อยแล้วถูกนำไปเคลือบผิว TiN ด้วยสองเทคนิคคือ DCMS และ HiPIMS เป็นเวลา 5 10 และ 25 นาทีเท่ากันในแต่ละเทคนิคการเคลือบผิว ในการเคลือบผิว TiN ของทั้งสองเทคนิค ชั้น Ti interlayer ถูกสร้างขึ้นก่อนการเคลือบ TiN เพื่อเพิ่มความสามารถในการยึดติดของชั้นเคลือบจากการลดความเค้นภายในชิ้นงานตัวแปรในการเคลือบของทั้ง 2 เทคนิคแสดงในตารางที่ 3.1 โดยการเคลือบผิว TiN ได้รับความอนุเคราะห์จากภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม



รูปที่ 3. 1 แสดงชิ้นงานไทเทเนียมผสม Ti-6Al-4V (Ti64) เกรด 5 ที่ขึ้นรูปด้วยการพิมพ์สามมิติ

ตารางที่ 3.1 ตัวแปรในการเคลือบ TiN ด้วยเทคนิค DCMS และ HIPIMS

| ตัวแปร | หน่วย | DCMS | | | HIPIMS | | |
|-------------------|---------|------------------------|-------------|------------|------------------------|------|-----------|
| | | ทำความสะอาด ชิ้นงาน | Ti | TiN | ทำความสะอาด ชิ้นงาน | Ti | TiN |
| Base pressure | Torr | 1×10^{-5} | - | - | 1×10^{-5} | - | - |
| Discharge voltage | V | -1800 | - | 385 - 396 | -1800 | - | 276 - 279 |
| Bias voltage | V | - | -300 | -300 | - | -300 | -300 |
| Discharge power | W | - | 150 | - | - | 150 | - |
| Operate pressure | mTorr | 60 | 2.27 - 2.65 | 2.3 - 2.67 | 60 | 10 | 10 |
| Pulse time | μ s | - | - | - | - | - | 100 |
| Ar flow rate | sccm | 10 | 10 | - | 10 | 10 | - |
| N2 flow rate | sccm | - | - | 0.5 - 0.6 | - | - | 0.2 - 0.3 |
| Process time | min | 10 | 5 | 5, 25 | 10 | 5 | 5, 25 |

3.3 การศึกษาคุณลักษณะของชิ้นงาน

3.3.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกและเฟส

โครงสร้างผลึกของชั้นเคลือบ TiN และชิ้นงาน Ti64 ชิ้นงานถูกตรวจสอบโดย Glancing incident X-ray diffractometer (GIXRD, D/max-2200/PC) รุ่น BRUKER-D8 ADVANCE โดยใช้รังสี $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ และ incident angle 2 degree

3.3.2 การศึกษาสัณฐานวิทยา

3.3.2.1 การศึกษาสัณฐานวิทยา

การศึกษาสัณฐานวิทยาของชิ้นงานสามารถตรวจสอบได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FESEM, JSM-7001F) โครงสร้างจุลภาคด้านบนและโครงสร้างจุลภาคด้านข้าง สำหรับการศึกษาสัณฐานวิทยาของชั้นเคลือบ และความหนาของชั้นเคลือบตรวจสอบโดยการถ่ายภาพด้านตัดขวางของชั้นเคลือบ

3.3.2.2 การตรวจสอบความหยาบผิว

ความหยาบผิวของชั้นเคลือบ TiN ที่เคลือบด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS สามารถตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม หรือ Atomic Force Microscopes (AFM) โดยพื้นที่วิเคราะห์ความหยาบผิวเท่ากับ 5×5 ไมโครเมตร

3.3.3 การตรวจสอบสมบัติทางกล

3.3.3.1 การตรวจสอบสมบัติการยึดติด

การตรวจสอบสมบัติการยึดติดของชั้นเคลือบ TiN ที่เคลือบด้วยเทคนิค HiPIMS และ DCMS ด้วยเทคนิค scratch test ด้วยเครื่อง Revetest (RST) Scratch Tester ยี่ห้อ CSM Instruments โดยใช้หัวกดเพชรขนาด 200 ไมโครเมตรในการทดสอบ ลากหัวกดเพชรในด้านยาวของชิ้นงานเคลือบ แรงกดเริ่มต้น 1 นิวตัน แรงกดสุดท้าย 25 นิวตัน ความเร็วในการลาก 2 มิลลิเมตร/นาที ความยาวในการลากทดสอบ 8 มิลลิเมตร เท่ากันทุกชิ้นงาน ทดสอบซ้ำชั้นละ 2 ครั้ง

3.3.4 การศึกษาสมบัติการกัดกร่อน

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติการกัดกร่อนโดยใช้เทคนิค Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Potentiodynamics polarization และ Accelerated cyclic electrochemical technique (ACET) ซึ่งชิ้นงานที่ในงานวิจัยนี้ใช้เวลาในการเคลือบผิวที่แตกต่างกัน ได้แก่ 5 10 และ 25 นาที ทั้งเทคนิคการเคลือบ DCMS และ HiPIMS จะทดสอบการกัดกร่อนที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 3.2 แห่ 0 วัน ในการทดสอบ EIS หมายถึง แห่ชิ้นงานในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เป็นเวลา 0 วัน หรือทดสอบ EIS ก่อนแห่ชิ้นงานส่วนแห่ 28 วัน หมายถึง แห่ชิ้นงานในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เป็นเวลา 28 วัน แล้วจึงนำมาทดสอบ EIS

ตารางที่ 3.2 การทดสอบการกัดกร่อนของชิ้นงานที่ใช้เวลาในการเคลือบผิวแตกต่างกัน

| เวลาในการเคลือบ (นาที) | EIS | | Potent | ACET |
|---------------------------|-----------|------------|--------|------|
| | แห่ 0 วัน | แห่ 28 วัน | | |
| 5 | ● | | | |
| 10 | ● | | | |
| 25 | ● | ● | ● | ● |

3.3.4.1 การศึกษา Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

และ Potentiodynamics polarization

พฤติกรรมการกัดกร่อนของชิ้นงานทดสอบ ถูกศึกษาโดยเทคนิค Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) และ Potentiodynamics polarization ภายใต้สภาวะสารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์ (1 M NaCl) ณ อุณหภูมิห้อง พร้อมทั้งใช้ Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode, RE) แท่งแพลททินัมเป็นขั้วไฟฟ้าช่วยหรือขั้วไฟฟ้าป้อนศักย์ไฟฟ้า (counter electrode, CE) และชิ้นงานทดสอบเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode, WE) โดยพื้นที่ในการทดสอบการกัดกร่อนเท่ากับ 1 ตารางเซนติเมตร (บริเวณที่ผิวชิ้นงานสัมผัสกับสารละลาย)

ทดสอบ Open circuit potential (OCP) เป็นเวลา 1800 วินาที ก่อนการทดสอบ EIS และ Potentiodynamics polarization ทุกครั้ง สำหรับการทดสอบ EIS ความถี่ที่ใช้ในการทดสอบอยู่ในช่วง 10^{-2} ถึง 10^4 เฮิรต และแอมพลิจูด 10^{-2} โวลต์ หลังจากนั้นแห่ชิ้นงานไว้ในสารละลายเป็นเวลา 0, 3, 5, 7, 14, 21 และ 28 วัน จึงนำชิ้นงานที่แห่ไว้ในสารละลายมาทดสอบ EIS หลังจากแห่

ขึ้นงานในระยะเวลาที่กำหนด โดยค่าความคลาดเคลื่อนจากการฟิตวงจรไฟฟ้า (Chi-square, χ^2) ต่ำกว่า 0.1 ส่วนการทดสอบ Potentiodynamics polarization ศักย์ไฟฟ้าอยู่ในช่วง -0.7 ถึง 1.0 โวลต์ (วัดเทียบกับ OCP) scan rate เท่ากับ 0.167 มิลลิโวลต์/วินาที สำหรับทั้งการทดสอบ EIS และ potentiodynamics polarization ดำเนินการโดยเครื่อง Metrohm Autolab PGSTAT302N โปรแกรม NOVA 1.11

3.3.4.2 การศึกษา Accelerated cyclic electrochemical technique (ACET)

ACET ประกอบไปด้วย cathodic polarization (DC) relaxation time และ EIS (AC) การทดสอบเริ่มหลังจากการทดสอบ EIS ก่อนในขั้นแรก รายละเอียดในการทดสอบได้กล่าวในหัวข้อ

2.6.3.3 หลังจากทดสอบ EIS ในขั้นแรก ประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอน คือ

1. cathodic polarization
2. relaxation time หรือ potential relaxation
3. EIS

Cathodic polarization

ในระหว่างการทำ cathodic polarization ศักย์ที่ใส่เข้าไปมีค่าคงที่เท่ากับ -2 โวลต์ เป็นเวลา 20 นาที

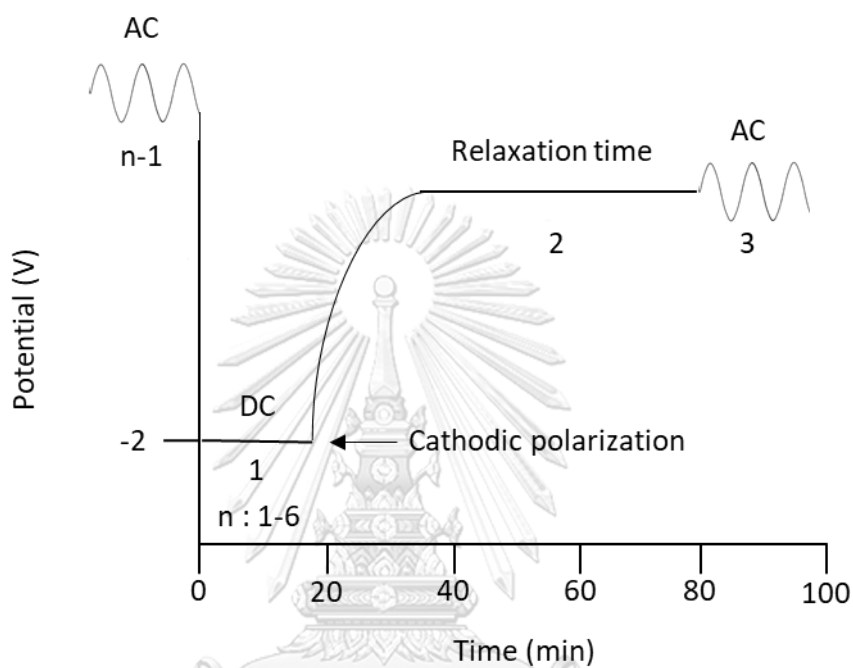
Relaxation time

Relaxation time หรือ Potential relaxation เป็นกระบวนการในการสร้างสมดุลใหม่ของขึ้นงานหลังจากการทำ cathodic polarization โดยวัดค่าศักย์ในระหว่างกระบวนการหรือเป็นการทดสอบ open circuit potential (OCP) จนกระทั่งขึ้นงานถึงสถานะสมดุลใหม่อีกครั้งหรือศักย์มีค่าคงที่ ในงานวิจัยนี้ใช้เวลาในการทำ relaxation time 3600 วินาที

EIS

ขั้นตอนสุดท้ายคือการทดสอบ EIS หลังจากทำ relaxation time เพื่อตรวจสอบคุณสมบัติของชั้นเคลือบในสถานะที่สมดุลใหม่ ความถี่ที่ใช้ในการทดสอบอยู่ในช่วง 10^{-2} ถึง 10^4 เฮิร์ต และ แอมพลิจูด 10^{-2} โวลต์

ขั้นตอนที่ 1-3 ทดสอบซ้ำทั้งหมด 6 รอบ ดังแสดงในรูปที่ 3.2 การทดสอบ ACET ดำเนินการทดสอบภายใต้สารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ทดสอบโดยเครื่อง Metrohm Autolab PGSTAT โปรแกรม NOVA 1.11 เช่นเดียวกับการทดสอบ EIS และ potentiodynamics polarization



รูปที่ 3.2 แสดงขั้นตอนการทดสอบ ACET

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 ผลการตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีของวัสดุที่ใช้ในงานวิจัย

ผลการตรวจสอบปริมาณส่วนผสมทางเคมีของผง Ti-6Al-4V ก่อนขึ้นรูปด้วยการพิมพ์สามมิติ โดยใช้เทคนิค EDS ข้อมูลส่วนประกอบทางเคมีแสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ส่วนประกอบทางเคมีของ Ti-6Al-4V

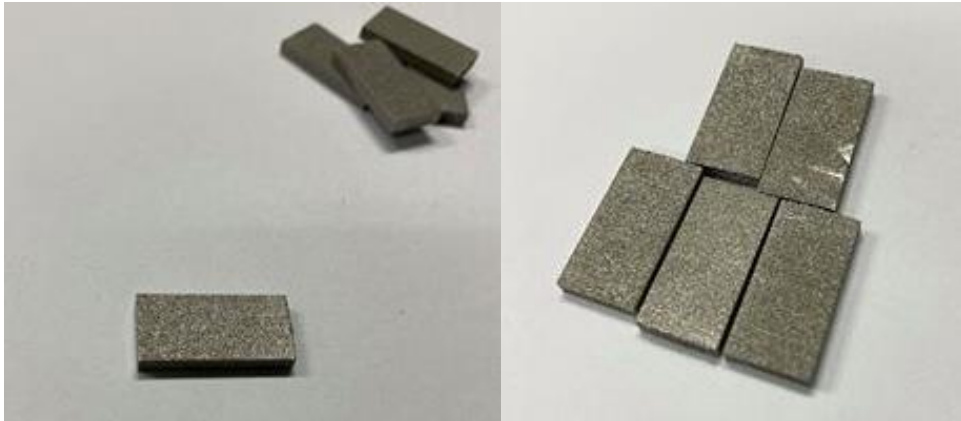
| ธาตุ | มวล% | อะตอม% |
|------|-------|--------|
| Ti | 89.41 | 85.53 |
| Al | 6.29 | 10.52 |
| V | 4.29 | 3.95 |
| รวม | 100 | 100 |

ในทางทฤษฎี Ti-6Al-4V ต้องประกอบไปด้วย Ti 90% โดยมวล Al 6% โดยมวล และ V 4% โดยมวล โดยผลการตรวจสอบปริมาณส่วนผสมทางเคมีของผง Ti-6Al-4V สำหรับงานวิจัยนี้ประกอบไปด้วย Ti 89.41% โดยมวล Al 6.29% โดยมวล และ V 4.29% โดยมวล ซึ่งใกล้เคียงกับปริมาณส่วนผสมทางเคมีทางทฤษฎี

4.2 ผลการเตรียมชิ้นงาน

4.2.1 Ti-6Al-4V ที่ขึ้นรูปด้วยการพิมพ์สามมิติ

นำชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยการพิมพ์สามมิติจากผง Ti-6Al-4V ขนาดชิ้นงาน 20 x 10 x 2 มิลลิเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.1 มาขัดเตรียมผิวดังข้อมูลในหัวข้อ 3.2.1 เพื่อเตรียมผิวชิ้นงานก่อนนำไปทดสอบสมบัติทางกล สมบัติการกัดกร่อนและเคลือบผิว TiN ลงบนผิวชิ้นงานด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS ดังแสดงในรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.1 ชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ขึ้นรูปด้วยการพิมพ์สามมิติก่อนเตรียมผิว

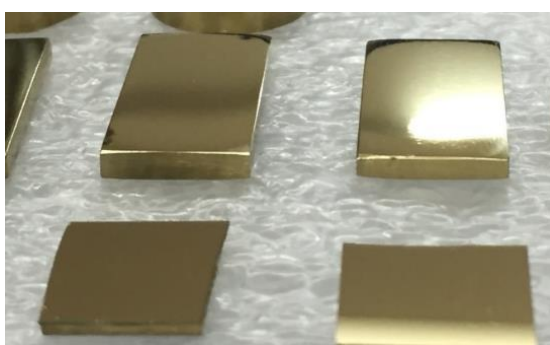


รูปที่ 4.2 ชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ขึ้นรูปด้วยการพิมพ์สามมิติหลังจากเตรียมผิวเรียบร้อยแล้ว

4.2.2 การเคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS

นำชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ขึ้นรูปด้วยการพิมพ์สามมิติหลังจากเตรียมผิวชิ้นงานเรียบร้อยแล้ว และแผ่นซิลิกอนมาเคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS ตัวแปรในการเคลือบผิวแต่ละเทคนิค ดังข้อมูลในหัวข้อ 3.2.1

ชิ้นงานก่อนเคลือบผิวมีสีเงินจากสีของ Ti-6Al-4V ดังแสดงในรูปที่ 4.2 หลังจากชิ้นงานผ่านการเคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS ผิวชิ้นงานเปลี่ยนเป็นสีทองทั่วทั้งบริเวณผิวชิ้นงานทุกชิ้น แสดงถึงการมีชั้นเคลือบ TiN บนผิวชิ้นงาน ดังแสดงในรูปที่ 4.3

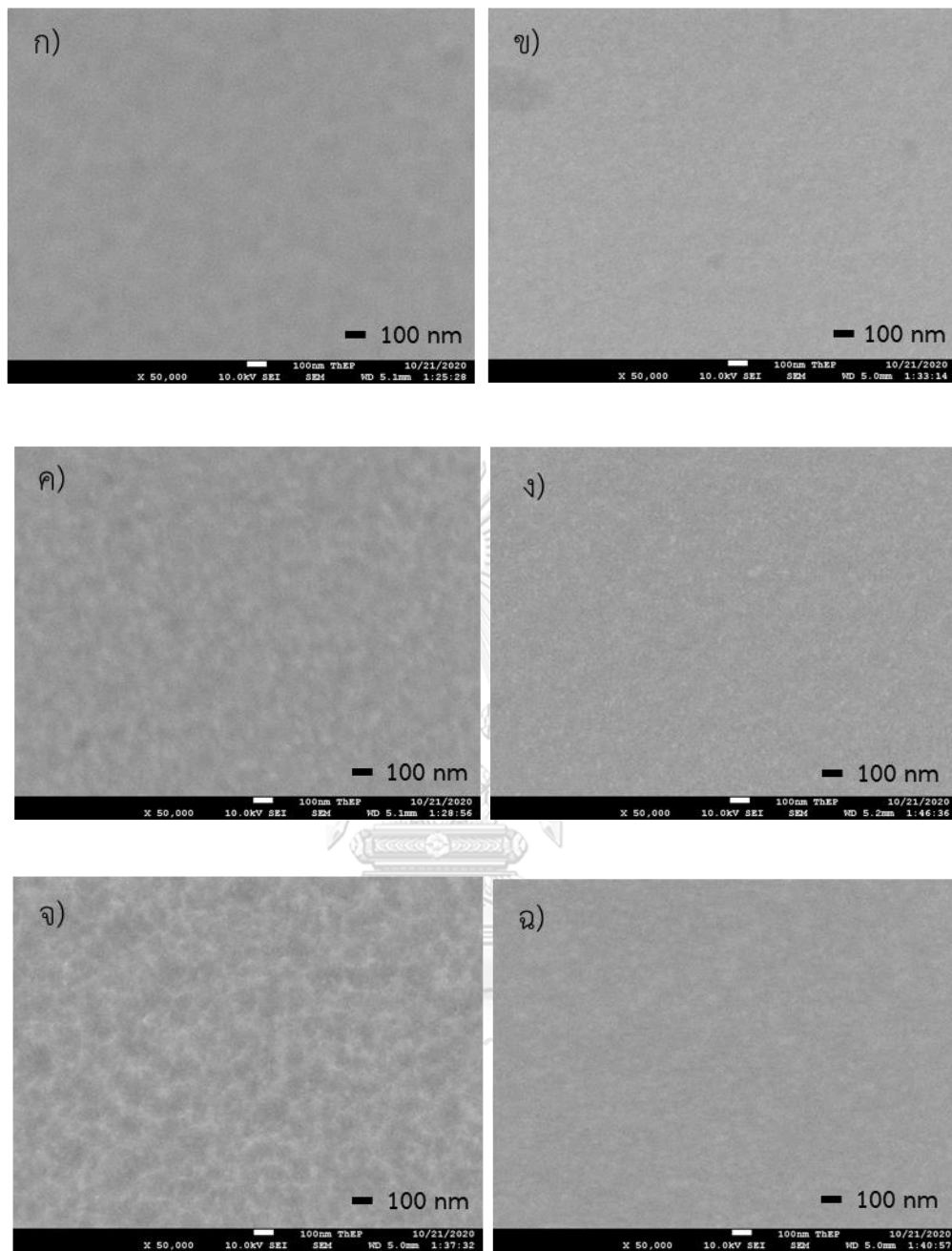


รูปที่ 4.3 ชิ้นงานหลังเคลือบผิวด้วย TiN

4.3 ผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและความหนาชั้นเคลือบ

4.3.1 สัณฐานวิทยาของชั้นเคลือบ

จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของชั้นเคลือบ TiN ที่เคลือบผิวชิ้นงานด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS ที่ใช้เวลาในการเคลือบ 5 10 และ 25 นาที ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) โดยตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคทั้งด้านบนและด้านตัดขวางของชั้นเคลือบ โครงสร้างด้านบนตรวจสอบที่กำลังขยาย 50,000 เท่าของทุกชิ้นงานเคลือบ ดังแสดงในรูปที่ 4.4 พบว่าผิวของชั้นเคลือบ TiN ของทั้งสองเทคนิคมีลักษณะเรียบและไม่มีอนุภาคขนาดใหญ่บนผิวชั้นเคลือบ (macro-particle) ที่ส่งผลกระทบต่อสมบัติของชั้นเคลือบ

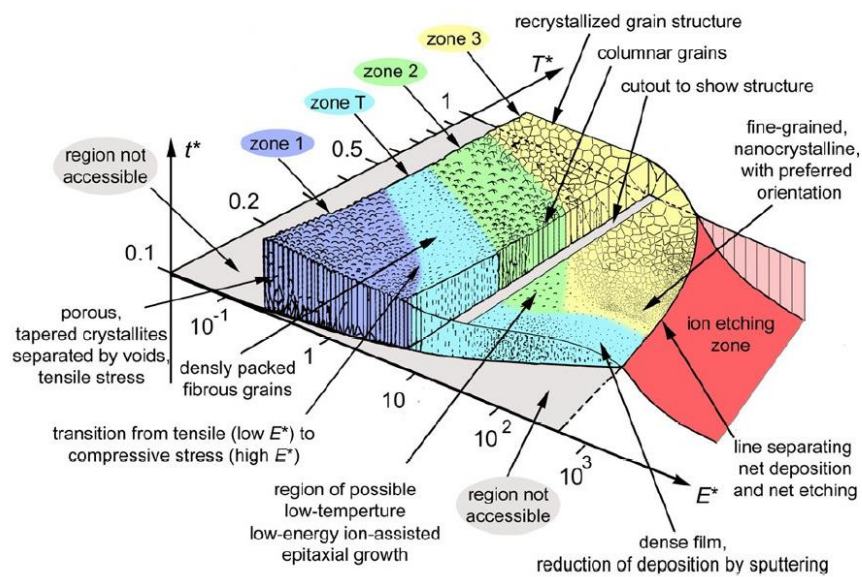


รูปที่ 4.4 โครงสร้างจุลภาคด้านบนที่กำลังขยาย 50,000 เท่าของชั้นเคลือบ TiN ที่ใช้เวลาในการเคลือบผิว 5 นาทีของเทคนิค ก) DCMS ข) HiPIMS เวลาในการเคลือบ 10 นาทีของเทคนิค ค) DCMS ง) HiPIMS และเวลาในการเคลือบ 25 นาทีของเทคนิค จ) DCMS และ ฉ) HiPIMS

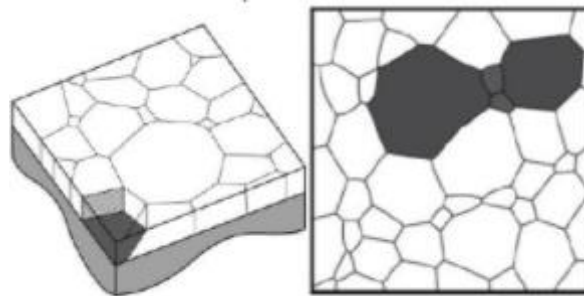
ด้านตัดขวางของชิ้นงานตรวจสอบที่กำลังขยาย 100,000 เท่าของทุกชิ้นงานเคลือบ พบว่าชิ้นเคลือบ TiN โดยการใช้เวลาในการเคลือบผิวทั้ง 5 และ 10 นาที ยังไม่แสดงโครงสร้างชิ้นเคลือบที่ชัดเจนเท่าการใช้เวลาในการเคลือบผิว 25 นาทีที่ชิ้นเคลือบมีทิศทางการโตไปตามทิศทางของการเคลือบ เนื่องจากระยะเวลาในการเคลือบผิวน้อยมาก พิจารณาเวลาในการเคลือบผิว 25 นาที เทคนิค DCMS มีลักษณะโครงสร้างคอลัมน์ (columnar) ส่วนชิ้นเคลือบจากเทคนิค HiPIMS มีลักษณะโครงสร้างอิกวิแอกซ์ (equiaxed) ที่ละเอียดและมีโครงสร้างที่หนาแน่นมากกว่าเทคนิค DCMS

จาก Structure zone model (SZM) ของ Thornton ที่ได้รับการปรับปรุงล่าสุดสามารถใช้ในการอธิบาย วิเคราะห์ และคาดการณ์วิวัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคของชิ้นเคลือบในช่วงเวลาที่แตกต่างกันของพารามิเตอร์ทางเทคโนโลยีและอุณหภูมิที่แตกต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.5 [50] โครงสร้างชิ้นเคลือบ TiN ด้วยเทคนิค DCMS สามารถพิจารณาในไอโซน 2 เป็นไอโซนที่การแพร่ของอะตอมมาที่ผิวชิ้นงานและการควบคุมในกระบวนการเคลือบที่มีการเคลือบผิวที่สูงขึ้นกว่าไอโซน 1 และ T ส่งผลให้ชิ้นเคลือบที่ได้มีพื้นผิวเรียบกว่าและมีลักษณะโครงสร้างคอลัมน์ที่หนาแน่นกว่าไอโซน 1 และ T ส่วนโครงสร้างชิ้นเคลือบ TiN ด้วยเทคนิค HiPIMS พิจารณาอยู่ในไอโซน 3 เป็นไอโซนที่โครงสร้างจุลภาคถูกควบคุมโดย bulk diffusion อะตอมเกิดการแพร่ที่ผิวชิ้นงานมากขึ้นจากพลังงานในการเคลือบผิวที่สูงมาก ฟลักซ์พลังงานสูงขึ้น (E^*) เมื่ออะตอมมาถึงที่ผิวชิ้นงานจะขัดขวางการโตของชิ้นเคลือบไม่ให้โตเป็นคอลัมน์ ชิ้นเคลือบถูกสปีดเตอร์ออกไปบางส่วนจากแรงอัดที่สูง เกิดการสร้างชิ้นเคลือบใหม่บนชิ้นเคลือบเก่า ส่งผลให้ไอโซน 3 มีโครงสร้างลักษณะอิกวิแอกซ์ที่หนาแน่น [51] ดังแสดงในรูปที่ 4.6 ความแข็งของชิ้นเคลือบในไอโซนนี้จะแข็งกว่าไอโซน 1 T และ 2 หากความดันแก๊สทำงานเพิ่มขึ้น ทำให้ขอบเขตของไอโซน 3 จะถูกย้ายไปยังบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำได้

โดยทั่วไปฟิล์มบางเกือบทั้งหมดจากการเคลือบไอทางกายภาพที่ได้จะบางกว่า 100 ไมโครเมตร ถ้าในการเคลือบฟิล์มบางที่บางกว่า 30 นาโนเมตร โครงสร้างจุลภาคถูกกำหนดโดยกระบวนการนิวคลีเอชันเป็นหลัก ซึ่งไม่มีการอธิบายไว้ใน SZM ดังนั้น SZM สามารถอธิบายโครงสร้างชิ้นเคลือบที่หนาตั้งแต่ 30 นาโนเมตรขึ้นไปได้ ในงานวิจัยนี้มีความหนาชิ้นเคลือบ TiN ที่มากกว่า 30 นาโนเมตร ดังแสดงในหัวข้อ 4.3.2 จึงสามารถอธิบายโครงสร้างชิ้นเคลือบได้จาก SZM

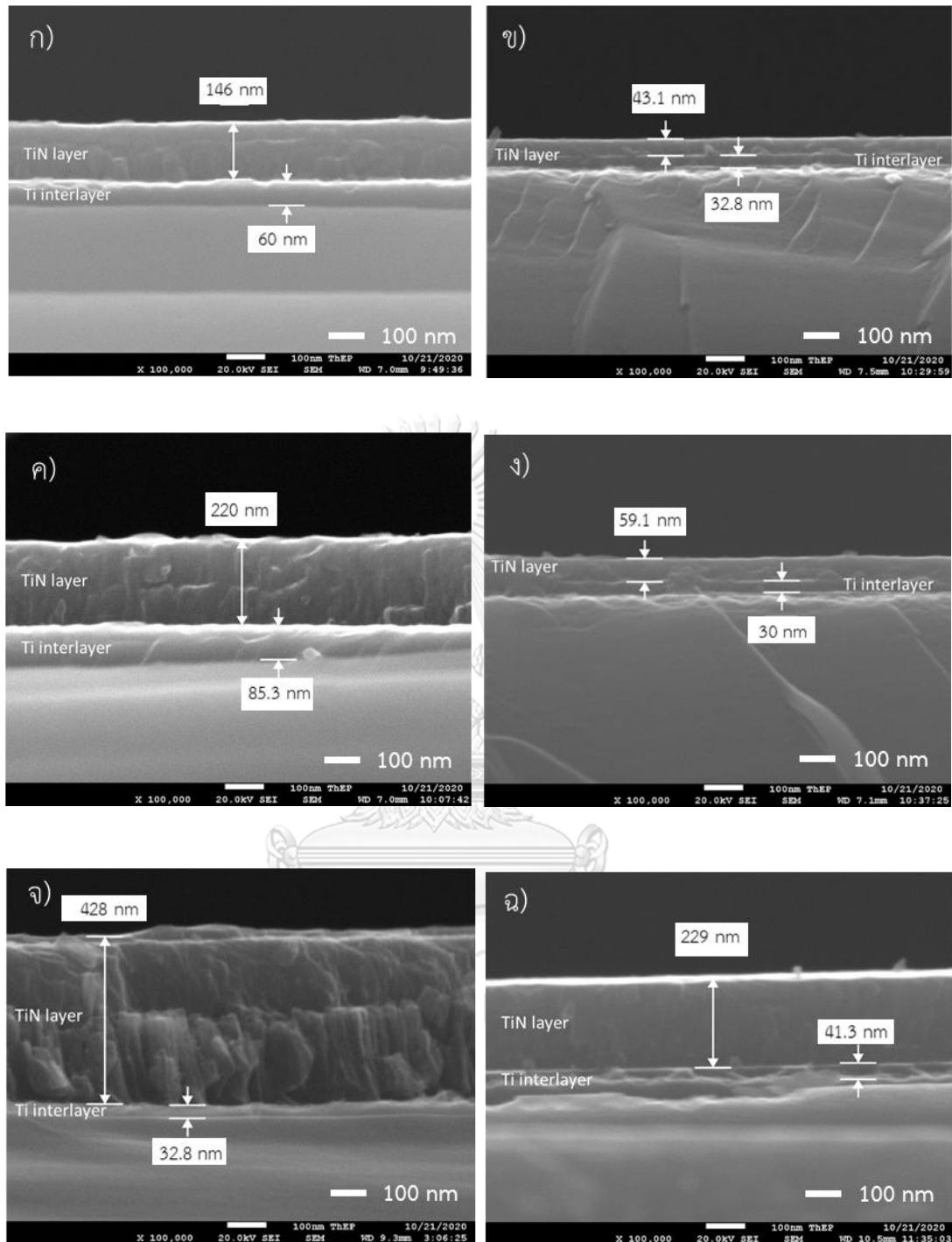


รูปที่ 4.5 Structure zone model (SZM) [50]



รูปที่ 4.6 เกรนอควิแอกซ์ [51]

ตั้งนั้นการเคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS นำไปสู่โครงสร้างชั้นเคลือบที่หนาแน่นและละเอียดมากกว่าเทคนิค DCMS ดังแสดงในรูปที่ 4.7 อย่างไรก็ตามการเคลือบผิวทั้งสองเทคนิคไม่พบรูพรุนบริเวณชั้นเคลือบ



รูปที่ 4.7 โครงสร้างจุลภาคด้านตัดขวางที่กำลังขยาย 100,000 เท่าของชั้น Ti interlayer และชั้นเคลือบ TiN ที่ใช้เวลาในการเคลือบผิว 5 นาทีของเทคนิค ก) DCMS ข) HiPIMS เวลาในการเคลือบ 10 นาทีของเทคนิค ค) DCMS ง) HiPIMS และเวลาในการเคลือบ 25 นาทีของเทคนิค จ) DCMS และ ฉ) HiPIMS

4.3.2 ความหนาชั้นเคลือบ TiN

ความหนาของชั้น Ti interlayer และชั้นเคลือบ TiN บนแผ่นซิลิกอน ถูกตรวจสอบโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า ดังแสดงในตารางที่ 4.2 พิจารณาความหนาของชั้น Ti interlayer ของเทคนิค DCMS โดยใช้เวลาในการเคลือบผิว 5 10 และ 25 นาที มีค่า 60 ± 5 , 85 ± 5 และ 33 ± 5 นาโนเมตรตามลำดับ ความหนาของชั้น Ti interlayer ของเทคนิค HiPIMS โดยใช้เวลาในการเคลือบผิว 5 10 และ 25 นาที มีค่า 33 ± 5 , 30 ± 5 และ 41 ± 5 นาโนเมตรตามลำดับ พิจารณาความหนาของชั้น TiN ของเทคนิค DCMS โดยใช้เวลาในการเคลือบผิว 5 10 และ 25 นาที มีค่า 146 ± 10 , 22 ± 10 และ 428 นาโนเมตรตามลำดับ และความหนาของชั้น TiN ของเทคนิค HiPIMS โดยใช้เวลาในการเคลือบผิว 5 10 และ 25 นาที มีค่า 43 ± 10 , 59 ± 10 และ 229 ± 10 นาโนเมตรตามลำดับ รูปถ่ายของโครงสร้างชั้นเคลือบ Ti-interlayer และ TiN ดังแสดงในรูปที่ 4.7

ตารางที่ 4.2 ความหนาชั้น Ti interlayer และชั้นเคลือบ TiN ที่ใช้เวลาในการเคลือบผิว 5 10 และ 25 นาทีของเทคนิค DCMS และ HiPIMS

| เวลาในการเคลือบ (นาที) | เทคนิคการเคลือบ | ความหนาชั้นเคลือบ (nm) | |
|------------------------|-----------------|------------------------|--------------|
| | | Ti interlayer | TiN |
| 5 | DCMS | 60 ± 5 | 146 ± 10 |
| | HiPIMS | 33 ± 5 | 43 ± 10 |
| 10 | DCMS | 85 ± 5 | 220 ± 10 |
| | HiPIMS | 30 ± 5 | 59 ± 10 |
| 25 | DCMS | 33 ± 5 | 428 ± 10 |
| | HiPIMS | 41 ± 5 | 229 ± 10 |

การใช้เวลาในการเคลือบผิว 25 นาทีแสดงความหนาของชั้นเคลือบ TiN มากที่สุด รองลงมาคือเวลาในการเคลือบผิว 10 นาที และ 5 นาที ตามลำดับ ทั้งเทคนิค DCMS และ HiPIMS การใช้เวลาในการเคลือบผิวที่นานขึ้นส่งผลให้ความหนาของชั้นเคลือบ TiN มากขึ้น แต่ความหนาของชั้น Ti interlayer ไม่แสดงผลที่แตกต่างกันอย่างชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับความหนาของชั้น TiN และจากข้อมูลดังกล่าวการเคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS มีชั้นเคลือบ TiN ที่บางกว่าเทคนิค DCMS ของทุกเวลาการเคลือบผิว เนื่องจากกระบวนการเคลือบผิวของเทคนิค HiPIMS มีอัตราการเคลือบผิวน้อยกว่าเทคนิค DCMS จากการที่เทคนิค HiPIMS มีจำนวนรอบในการสปัตเตอร์ริงที่น้อย และจากการที่

เทคนิค HiPIMS มีพลังงานในการสปัตเตอร์ริงที่สูงกว่าเทคนิค DCMS ประมาณ 10 เท่า โดยเทคนิค HiPIMS มีความหนาแน่นพลังงานสูงในระดับ kWcm^{-2} ในขณะที่เทคนิค DCMS มีความหนาแน่นพลังงานอยู่ในระดับ Wcm^{-2} ทำให้เทคนิค HiPIMS เกิดการไอออไนเซชันของโลหะในรูปแบบพลาสมา พลังงานสูงที่สูงกว่าเทคนิค DCMS ส่งผลให้ชั้นเคลือบจากเทคนิค HiPIMS มีโครงสร้างที่มีความหนาแน่นและมีแรงอัดภายในชั้นเคลือบมากกว่าเทคนิค DCMS จึงส่งผลให้เทคนิค HiPIMS มีความหนาแน่นชั้นเคลือบบางกว่าเทคนิค DCMS

4.3.3 ความหยาบผิวของชั้นเคลือบ

รูปที่ 4.8 แสดงภาพความหยาบผิวของชั้นเคลือบ TiN ที่เคลือบด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS บนแผ่นซิลิกอน ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) บริเวณที่วัดความหยาบผิวเท่ากับ 5×5 ไมโครเมตร ของทั้งสองเทคนิคการเคลือบ จากรูปสี่เหลี่ยมแสดงถึงบริเวณที่มีความหยาบผิวต่ำ และสีสว่างแสดงถึงบริเวณที่มีความหยาบผิวสูง



รูปที่ 4.8 ความหยาบผิวของชั้นเคลือบ TiN ที่เคลือบด้วย ก) เทคนิค DCMS และ ข) เทคนิค HiPIMS บนแผ่นซิลิกอน

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าความหยาบผิวของชิ้นงานที่เคลือบผิว TIN ด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS บนแผ่นซิลิกอน โดย Roughness average, (R_a) หมายถึง ความหยาบผิวเฉลี่ยเลขคณิตของพื้นผิวที่ได้จากการรวมพื้นที่ยอดแหลมของคลื่นเหนือเส้นกึ่งกลางกับพื้นที่ยอดแหลมของคลื่นใต้เส้นกึ่งกลาง ทารด้วยความยาวเฉลี่ย โดยวัสดุที่มีพื้นผิวเรียบจะมีค่า R_a ที่ต่ำ ในขณะที่ค่า R_a จะสูงขึ้นตามพื้นผิวที่หยาบขึ้น จากการวัดความหยาบผิวของชิ้นเคลือบ TIN ที่ใช้เวลาในการเคลือบผิว 25 นาที ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมพบว่าค่า R_a ของเทคนิค DCMS และ HiPIMS มีค่า 2.45 และ 1.57 นาโนเมตร ตามลำดับ

ตารางที่ 4.3 ค่าความหยาบผิวของชิ้นงานที่เคลือบผิว TIN ด้วยเทคนิค HiPIMS และ DCMS

| เทคนิคการเคลือบ | ความหยาบผิว, R_a (nm) |
|-----------------|-------------------------|
| DCMS | 2.45 |
| HiPIMS | 1.57 |

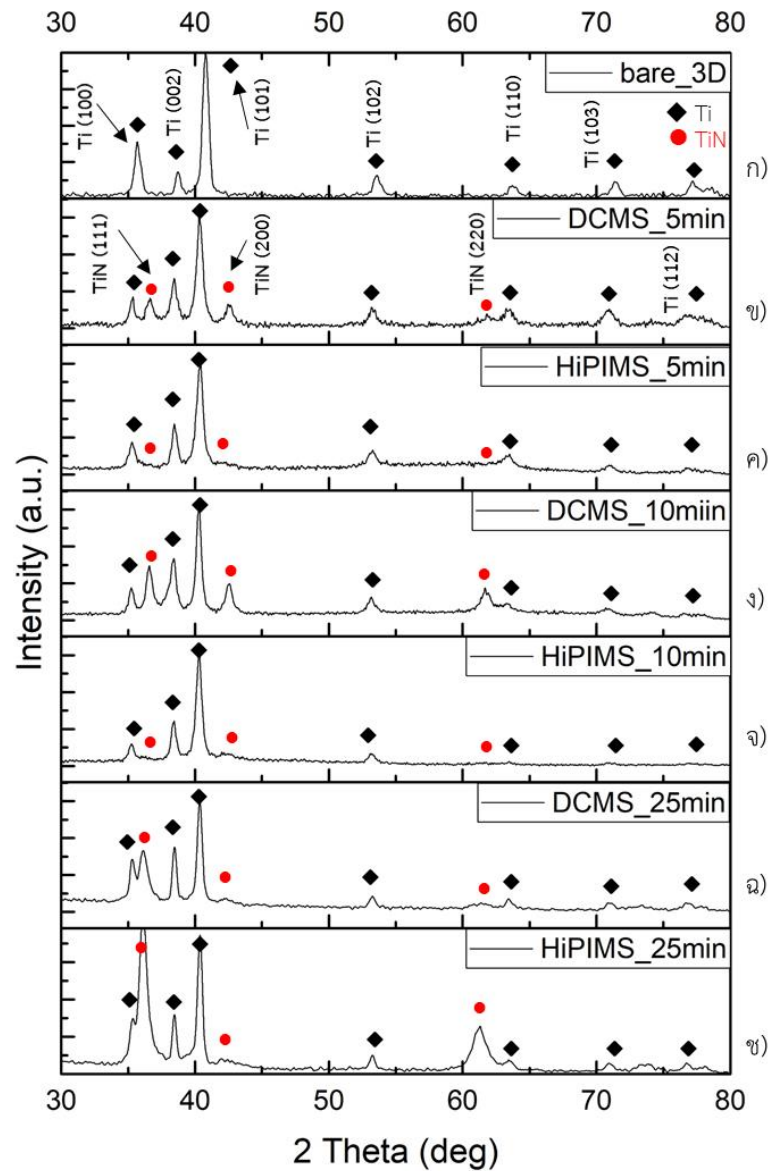
การเคลือบผิว TIN ด้วยเทคนิค HiPIMS มีค่า R_a น้อยกว่าการเคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS เนื่องจากพลังงานในการเคลือบผิวของเทคนิค HiPIMS นั้นสูงกว่าเทคนิค DCMS ส่งผลให้เทคนิค HiPIMS เกิดความเค้นแรงอัดตกค้างที่ผิว ชิ้นเคลือบ TIN จึงเปรียบเสมือนถูกอัดแน่นจากพลังงานในการเคลือบที่สูง ผิวชิ้นเคลือบที่เกิดจากพลังงานในการเคลือบผิวที่สูงกว่าจึงมีผิวที่เรียกว่า ชิ้นเคลือบที่เกิดจากพลังงานในการเคลือบผิวที่ต่ำกว่า ดังนั้นชิ้นเคลือบ TIN ด้วยเทคนิค HiPIMS จึงมีผิวที่เรียบมากกว่าหรือความหยาบผิวต่ำกว่าเทคนิค DCMS

4.4 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของชิ้นงาน Ti-6Al-4V และชั้นเคลือบ TiN

4.4.1 องค์ประกอบของชิ้นงาน Ti-6Al-4V และชั้นเคลือบ TiN

การตรวจสอบองค์ประกอบและโครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยเทคนิค XRD ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ผ่านการขึ้นรูปแบบการพิมพ์สามมิติโดยไม่ผ่านการเคลือบผิวและชั้นเคลือบ TiN ทั้งเทคนิค DCMS และ HiPIMS พบว่า ชิ้นงาน Ti-6Al-4V ตรวจพบผลึกของ Ti เป็นหลัก โครงสร้างผลึกของ Ti เป็น hexagonal ระนาบ (hkl) คือ (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3) และ (1 1 2) ตามลำดับ (หมายเลขอ้างอิง 00-001-1198) ดังแสดงในรูปที่ 4.9ก)

โครงสร้างผลึกของชั้นเคลือบ TiN จากเทคนิค DCMS และเทคนิค HiPIMS ทุกชิ้นมีลักษณะเป็น cubic FCC ระนาบ (hkl) คือ (1 1 1), (2 0 0) และ (2 2 0) ตามลำดับ (หมายเลขอ้างอิง 01-087-0631) นอกจากนี้ยังตรวจพบ Ti ร่วมด้วยของทุกชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว (หมายเลขอ้างอิง 00-001-1198) ดังแสดงในรูปที่ 4.9ข) 4.9ค) 4.9ง) 4.9จ) 4.9ฉ) และ 4.9ช) การใช้เวลาในการเคลือบผิวมากขึ้นทำให้ความเข้มของพีค TiN (1 1 1) สูงขึ้นโดยเฉพาะเวลาในการเคลือบผิว 25 นาที แสดงความเข้มของพีคที่สูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับเวลาในการเคลือบผิวที่แตกต่างกัน สอดคล้องกับความหนาของชั้นเคลือบ TiN ที่หนามากขึ้นตามเวลาในการเคลือบผิวที่มากขึ้น ดังแสดงในหัวข้อ 4.3.2



รูปที่ 4.9 กราฟรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของชั้นเคลือบ TiN ด้วย ก) ชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิว ข) เทคนิค DCMS ที่ใช้เวลาในการเคลือบ 5 นาที ค) เทคนิค HiPIMS ที่ใช้เวลาในการเคลือบ 5 นาที ง) เทคนิค DCMS ที่ใช้เวลาในการเคลือบ 10 นาที จ) เทคนิค HiPIMS ที่ใช้เวลาในการเคลือบ 10 นาที ฉ) เทคนิค DCMS ที่ใช้เวลาในการเคลือบ 25 นาที และ ช) เทคนิค HiPIMS ที่ใช้เวลาในการเคลือบ 25 นาที

4.4.2 Lattice parameter ของชั้นเคลือบ TiN

คำนวณ Lattice parameter จากผลการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วย XRD โดยการประมาณการของ Bradley-Jay function ตามสมการที่ 4.1 ซึ่ง a_0 คือค่าประมาณของ lattice parameter หรือค่า ณ จุดตัดแกน y ในสมการ

$$a = a_0 + a_0 k_1 \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} \quad (\text{สมการที่ 4.1})$$

โครงสร้างผลึกของวัสดุที่แตกต่างกันจะมีสมการในการหาค่า a ที่แตกต่างกัน โดย TiN มีโครงสร้าง Cubic ค่า a ของวัสดุที่มีโครงสร้าง Cubic สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.2 หรือ 4.3

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (\text{สมการที่ 4.2})$$

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{สมการที่ 4.3})$$

(hkl) คือ ดัชนีมิลเลอร์ (miller index) ของระนาบในโครงสร้าง

d คือ ค่าระยะห่างระหว่างระนาบผลึก (d spacing) คำนวณได้จาก Bragg's law ดังสมการที่ 4.4 โดย λ มีค่าเท่ากับ 1.54056 อังสตรอม (Å)

$$\lambda_{hkl} = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{สมการที่ 4.4})$$

คำนวณค่า lattice parameter ของชั้นเคลือบ TiN ด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS มีค่า 4.32 และ 4.27 อังสตรอม ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.4 โดยค่า lattice parameter ของชั้นเคลือบ TiN ด้วยเทคนิค DCMS ตามข้อมูลมาตรฐานหมายเลข 01-087-0631 มีค่า 4.32 อังสตรอม ซึ่งเป็นค่าที่เท่ากับค่าที่คำนวณมา นอกจากนี้ยังพบว่าค่า lattice parameter ของชั้นเคลือบ TiN ด้วยเทคนิค HiPIMS มีค่าน้อยกว่าเทคนิค DCMS เนื่องจากพลังงานที่สูงมากในกระบวนการเคลือบด้วยเทคนิค HiPIMS จึงเกิดการชนกันของไอออนพลังงานสูงในการเคลือบที่ผิวชิ้นงาน ทำให้เกิดความเค้นแรงอัดตกค้างขึ้นที่ผิวของชั้นเคลือบและเกิดการเปลี่ยนแปลงความเครียดที่ผิวของชั้นเคลือบ [35] นอกจากนี้ยังทำให้ความหนาแน่นของโครงสร้างชั้นเคลือบสูงขึ้นจากแรงอัดในกระบวนการเคลือบ ส่งผลให้ค่า lattice parameter เปลี่ยนแปลงไป โดยค่า lattice parameter ของชั้นเคลือบ TiN ด้วยเทคนิค HiPIMS มีค่าน้อยกว่าเทคนิค DCMS

ตารางที่ 4.4 ค่า Lattice parameter ของชั้นเคลือบ TiN ด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS

| เทคนิคการเคลือบ | Lattice parameter ของ TiN (°A) |
|-----------------|--------------------------------|
| DCMS | 4.32 |
| HiPIMS | 4.27 |

4.4.3 Texture coefficient (TC)

ลักษณะของชั้นเคลือบสามารถอธิบายด้วยกลไกการโตของชั้นเคลือบ จากการคำนวณหา Texture coefficient (TC) โดยใช้สมการที่ 4.5 [52-54]

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_r(hkl)}{[\frac{1}{n} \sum I(hkl)/I_r(hkl)]} \quad \text{สมการที่ 4.5}$$

$I(hkl)$ คือ ความเข้มชั้น ณ ตำแหน่งระนาบ (h k l)

$I_r(hkl)$ คือ ความเข้มชั้นอ้างอิง ณ ตำแหน่งระนาบ (h k l) สามารถค้นคว้าได้จากฐานข้อมูล

n คือ จำนวนระนาบทั้งหมดที่พิจารณา

สามารถวิเคราะห์ทิศทางการโตของชั้นเคลือบได้จากค่า Texture coefficient (TC) ในแต่ละระนาบ โดย TC ของระนาบที่แสดงค่าสูง แสดงถึงการโตของชั้นเคลือบในระนาบนั้น [54] จากตารางที่ 4.5 แสดงค่า TC ในแต่ละระนาบของชั้นเคลือบ TiN จากเทคนิค DCMS และ HiPIMS พบว่า ค่า TC ในแต่ละระนาบของชั้นเคลือบ TiN ที่ใช้เวลาในการเคลือบผิว 5 และ 10 นาที มีค่าใกล้เคียงกัน เนื่องจากเวลาในการเคลือบผิวที่น้อยทำให้ชั้นเคลือบยังไม่สมบูรณ์ ทิศทางการโตของชั้นเคลือบจึงไม่ชัดเจนเท่ากับการใช้เวลาในการเคลือบผิว 25 นาทีซึ่งเป็นเวลาเคลือบผิวที่นานมากพอ ชั้นเคลือบ TiN ด้วยเทคนิค DCMS มีค่า TC สูงสุดในระนาบ (1 1 1) อย่างชัดเจน แสดงถึงทิศทางการโตของโครงสร้างชั้นเคลือบในระนาบ (1 1 1) มากที่สุด ชั้นเคลือบมักจะโตในทิศทางเดียว ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างชั้นเคลือบที่แสดงลักษณะคอลัมน์ที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นแท่งตรงยาว

พิจารณาการเคลือบด้วยเทคนิค HiPIMS ถึงแม้ว่าค่า TC จะสูงในระนาบ (1 1 1) แต่ค่าไม่เด่นชัดเหมือนกับเทคนิค DCMS และมีค่า TC ที่ใกล้เคียงกันกับระนาบ (2 2 0) แสดงถึงทิศทางการโตของโครงสร้างชั้นเคลือบที่ใกล้เคียงกัน สอดคล้องกับโครงสร้างชั้นเคลือบที่มีลักษณะอิกวิแอกซ์ ดังแสดงในรูปที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ค่า TC ในแต่ละระนาบของชั้นเคลือบ TiN จากเทคนิค DCMS และ HiPIMS โดยใช้เวลาในการเคลือบผิว 5 10 และ 25 นาที

| เวลาในการเคลือบ (นาที) | เทคนิคการเคลือบ | Texture coefficient (TC) | | |
|---------------------------|-----------------|--------------------------|---------|---------|
| | | (1 1 1) | (2 0 0) | (2 2 0) |
| 5 | DCMS | 1.15 | 0.61 | 1.24 |
| | HiPIMS | 1.12 | 1.13 | 0.75 |
| 10 | DCMS | 1.06 | 0.81 | 1.13 |
| | HiPIMS | 0.81 | 0.72 | 1.47 |
| 25 | DCMS | 2.05 | 0.37 | 0.58 |
| | HiPIMS | 1.57 | 0.23 | 1.20 |

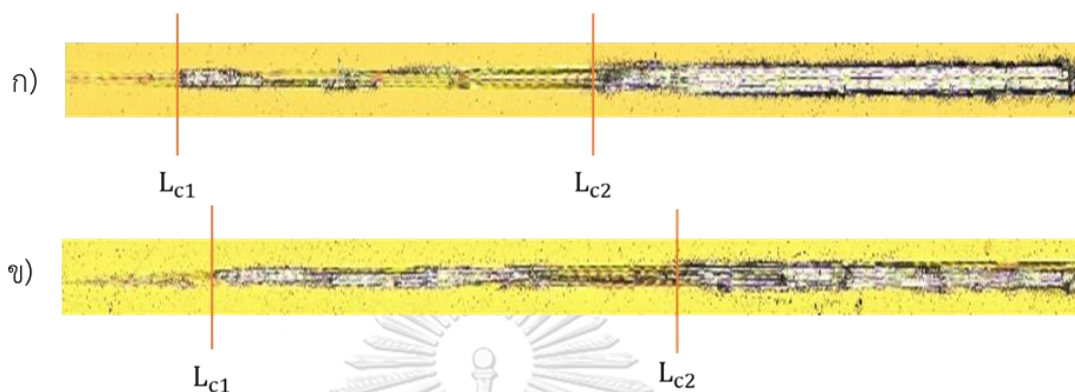
4.5 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกล

4.5.1 ผลการทดสอบสมบัติการยึดติด

จากการทดสอบสมบัติการยึดติดด้วย scratch test ชั้นเคลือบจะถูกหัวเพชรลากไปด้วยความเร็วคงที่และแรงกดเพิ่มขึ้นตามระยะทางที่เพิ่มขึ้น เมื่อถึงแรงกดวิกฤติค่าหนึ่ง (critical load, L_c) ชั้นเคลือบจะเริ่มเกิดความเสียหาย สามารถแบ่งระดับความเสียหายที่ค่าแรงกดได้ดังนี้ ระดับแรกคือค่าแรงกระทำวิกฤติเริ่มต้นในการเกิดรอยแตก (first delaminate, L_{c1}) และระดับที่สองคือค่าแรงกระทำวิกฤติเริ่มต้นในการหลุดร่อนสมบูรณ์ (full delamination, L_{c2})

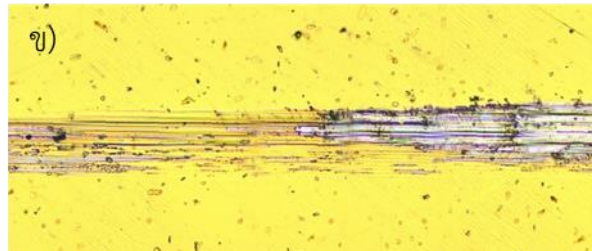
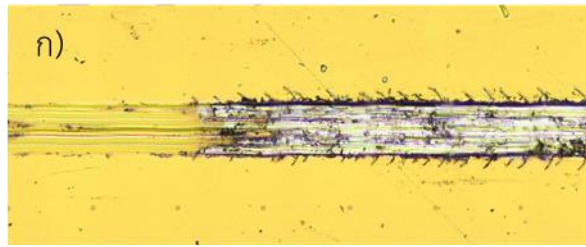
รูปจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (OM) ไม่พบการหลุดร่อนของชั้นเคลือบออกจากผิวที่ชัดเจน พบเพียงรอยขีดที่ชั้นเคลือบถูกทำลายลึกเข้าไปถึงผิว Ti-6Al-4V ซึ่งเป็นวัสดุพื้น เนื่องจากชั้นเคลือบ TiN ของทั้งสองเทคนิคบางมากในระดับนาโนเมตร ดังข้อมูลในหัวข้อ 4.3.2 โดยรูปแสดงความเสียหายจากการขีดทดสอบและระยะการเกิด L_{c1} และ L_{c2} ของชั้นเคลือบ TiN ที่เคลือบด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS ดังแสดงในรูปที่ 4.10 โดย L_{c1} สามารถอนุมานได้ถึงแรงกดจากการขีดทดสอบที่ทำให้ชั้นเคลือบเกิดรอยความเสียหายเริ่มต้นแต่ยังไม่เกิดการพังของชั้นเคลือบทั้งหมด และ L_{c2} สามารถอนุมานได้ถึงแรงกดจากการขีดทดสอบที่ทำให้เกิดความเสียหายทั้งหมดของชั้นเคลือบหรือเกิดการพังของชั้นเคลือบ โดยค่า L_{c1} และ L_{c2} ที่น้อยแสดงถึงชั้นเคลือบเกิดความเสียหายที่รวดเร็วจากการขีดทดสอบ เกิดการเสื่อมสลายของการยึดติดของพันธะระหว่างชั้นเคลือบกับผิวชิ้นงานสูง ส่วนค่า L_{c1} และ L_{c2} ที่มากแสดงถึงชั้นเคลือบเกิดความเสียหายได้น้อยกว่าจากการขีดทดสอบ เกิดการเสื่อมสลายของการยึดติดของพันธะระหว่างชั้นเคลือบกับผิวชิ้นงานต่ำ

เมื่อเปรียบเทียบกับแรงและอัตราเร็วที่ใช้ในการทดสอบที่เท่ากัน ระยะทางก่อนเกิดความเสียหายทั้ง L_{c1} และ L_{c2} ของชั้นเคลือบ TiN ที่เคลือบด้วยเทคนิค HiPIMS ยาวกว่า DCMS แสดงถึงชั้นเคลือบจากเทคนิค HiPIMS เกิดความเสียหายของชั้นเคลือบยากกว่าเทคนิค DCMS

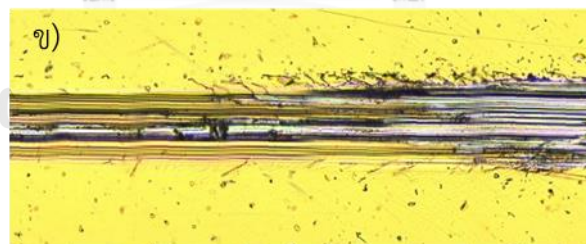
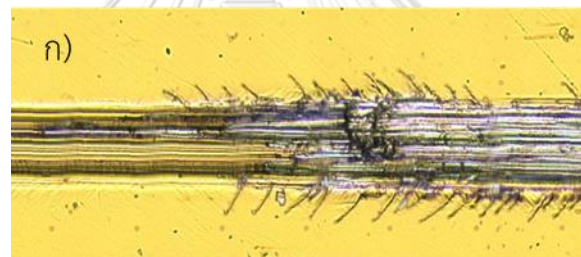


รูปที่ 4.10 ความเสียหายจากการทดสอบการยึดติดของชั้นเคลือบ TiN ด้วย ก) เทคนิค DCMS และ ข) เทคนิค HiPIMS บนชิ้นงาน Ti-6Al-4V

บริเวณรอบรอยขาดจากการทดสอบที่ตั้งฉากกับทิศทางของการขาดในบริเวณร่องของชั้นเคลือบ TiN ทั้งสองเทคนิคเกิดเป็นรอยที่มีรูปร่างลักษณะเป็นวงรอบบริเวณที่หัวเพชรลากผ่านผิวชั้นเคลือบ เป็นลักษณะความเสียหายในรูปแบบการแตกแรงดึง (tensile cracking) จากการเสียรูปอย่างถาวรรอบหัวกดทดสอบ [55] รอยความเสียหายลักษณะนี้เกิดจากความเค้นดึง (tensile stress) ที่เกิดขึ้นในขณะที่หัวกดทดสอบลากผ่านชั้นเคลือบ [56] โดยความเค้นเป็นสาเหตุของรอยแตกของชั้นเคลือบ เมื่อชั้นเคลือบได้รับความเค้นสะสมที่มากพอ [57] ลักษณะความเสียหายในรูปแบบ tensile cracking พบในวัสดุที่มีความเปราะ [56] จากรูปที่ 4.11 และ 4.12 พบว่าชั้นเคลือบจากเทคนิค DCMS เกิดรอยความเสียหายรอบแนวที่หัวกดลากผ่านมากกว่าเทคนิค HiPIMS อย่างเห็นได้ชัด แสดงถึงพฤติกรรมของวัสดุที่มีความเปราะของชั้นเคลือบ TiN ที่เคลือบด้วยเทคนิค DCMS ส่วนเทคนิค HiPIMS แสดงถึงพฤติกรรมของชั้นเคลือบ TiN ที่มีความเหนียวมากกว่า



รูปที่ 4.11 บริเวณที่เกิด L_{c1} บนชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วย TiN ด้วย ก) เทคนิค DCMS และ ข) เทคนิค HiPIMS



รูปที่ 4.12 บริเวณที่เกิด L_{c2} บนชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วย TiN ด้วย ก) เทคนิค DCMS และ ข) เทคนิค HiPIMS

ตารางที่ 4.6 แสดงค่า L_{c1} และ L_{c2} ของชั้นงานที่เคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS ค่า L_{c1} เฉลี่ยของเทคนิค DCMS และ HiPIMS บนชั้นงาน Ti-6Al-4V มีค่า 3.70 และ 5.20 นิวตัน ตามลำดับ ค่า L_{c2} เฉลี่ยของ DCMS และ HiPIMS บนชั้นงาน Ti-6Al-4V มีค่า 8.68 และ 15.38 นิวตัน ตามลำดับ

ตารางที่ 4.6 ค่า L_{c1} และ L_{c2} ของชั้นงานเคลือบ TiN ด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS บนชั้นงาน Ti-6Al-4V

| เทคนิคการเคลือบ | L_{c1} (N) | L_{c2} (N) |
|-----------------|--------------|--------------|
| DCMS | 3.70 | 8.68 |
| HiPIMS | 5.20 | 15.38 |

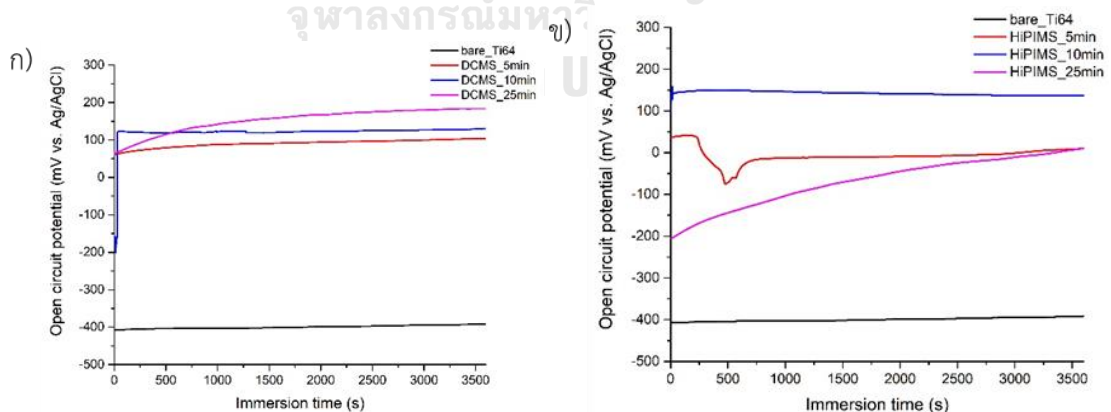
ชั้นงานที่เคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค HiPIMS มีค่า L_{c1} และ L_{c2} มากกว่าเทคนิคการเคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS โดยค่า L_{c1} และ L_{c2} ที่มาก ต้องใช้แรงมากขึ้นในการขูดผิวชั้นเคลือบให้หลุดออกจากผิวชั้นงานเพื่อให้เกิดความเสียหาย ค่า L_{c1} และ L_{c2} ที่มีค่ามากกว่าจึงมีความสามารถในการยึดติดของชั้นเคลือบกับผิวชั้นงานได้ดีกว่าค่า L_{c1} และ L_{c2} ที่มีค่าน้อย สมบัติการยึดติดของชั้นเคลือบ TiN ด้วยเทคนิค HiPIMS จึงดีกว่ามีการเคลือบด้วยเทคนิค DCMS เนื่องจากเทคนิค HiPIMS มีความหนาแน่นพลังงานสูงที่ส่งไปยังกับเป้าหมายนั้นอยู่ในระดับ kWcm^{-2} เมื่อเทียบกับเทคนิค DCMS ที่มีความหนาแน่นพลังงานในระดับ Wcm^{-2} ทำให้สัดส่วนของการสปัตเตอร์ริงกลายเป็นไอออนของเทคนิค HiPIMS เพิ่มขึ้น เกิดการไอออไนเซชันของโลหะในรูปแบบพลาสมาพลังงานสูง เกิดความเค้นตกค้างแบบอัดบนผิวชั้นเคลือบ ชั้นเคลือบที่ได้จากเทคนิค HiPIMS มีโครงสร้างที่หนาแน่นมากกว่าชั้นเคลือบจากเทคนิค DCMS ส่งผลให้การเคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS มีสมบัติการยึดติดที่ดีกว่าการเคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS

4.6 ผลการวิเคราะห์สมบัติการกัดกร่อน

4.6.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติการกัดกร่อนของชิ้นงานที่ใช้เวลาในการเคลือบผิวที่ต่างกัน

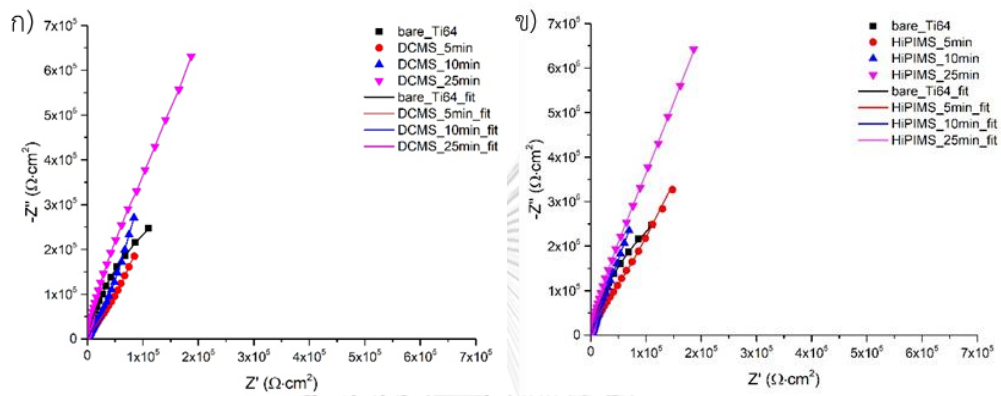
4.6.1.1 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

EIS เป็นการทดสอบที่ไม่ทำลายชิ้นงาน สามารถวิเคราะห์ผลการกัดกร่อนของชิ้นงานได้จากกราฟ Nyquist และกราฟ Bode โดยกราฟ Nyquist เป็นการแสดงค่าอิมพีแดนซ์ส่วนจริง (Z') ในแกน x และค่าอิมพีแดนซ์ส่วนจินตภาพ (Z'') ในแกน y ส่วนกราฟ Bode เป็นการแสดงค่าความถี่ในฟังก์ชันลอการิทึมในแกน x ค่าโมดูลัสและความต่างเฟส (phase shift) แสดงในแกน y โดยทดสอบ Open circuit potential (OCP) เพื่อวัดความเสถียรของชิ้นงานก่อนการทดสอบ EIS และ potentiodynamic polarization ทุกครั้ง ซึ่ง OCP คือการวัดศักย์ไฟฟ้าของชิ้นงานที่ไม่มีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านเทียบกับเวลา OCP สะท้อนให้เห็นถึงพารามิเตอร์ทางอุณหพลศาสตร์ ซึ่งเกี่ยวกับแนวโน้มการกัดกร่อนทางเคมีไฟฟ้าด้วยอิเล็กโทรไลต์ ดังนั้นค่า OCP ของชิ้นงานที่สูงแสดงถึงศักย์ไฟฟ้าของชิ้นงานที่สูงด้วย ชิ้นงานจึงมีความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์มาก มีแนวโน้มที่จะเกิดการกัดกร่อนน้อย ในขณะที่ OCP หรือศักย์ไฟฟ้าที่ต่ำกว่า ถือเป็นความไม่เสถียรทางอุณหพลศาสตร์ และมีแนวโน้มที่จะเกิดการกัดกร่อนมากกว่า ในงานวิจัยนี้ทำการทดสอบ EIS ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ขึ้นรูปด้วยการพิมพ์สามมิติที่ไม่ได้เคลือบผิวและชิ้นงานที่เคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS เป็นเวลา 5 10 และ 25 นาที ภายใต้สารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์ (1 M NaCl) ณ อุณหภูมิห้อง

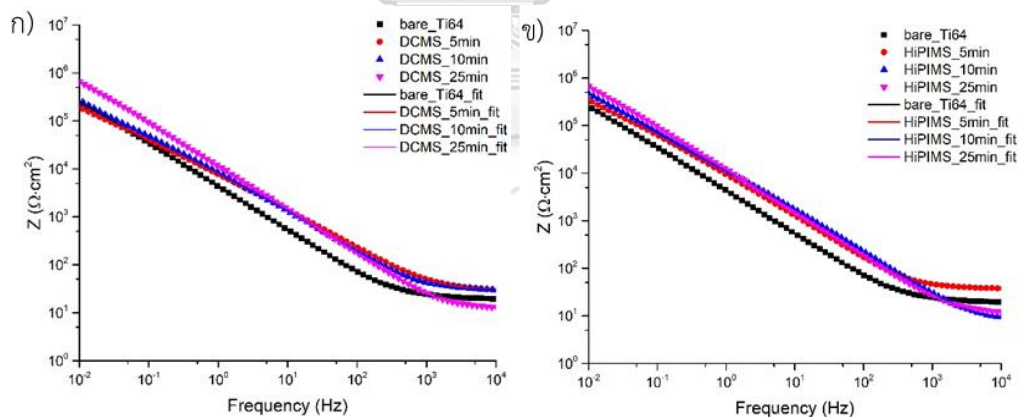


รูปที่ 4.13 กราฟ OCP ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V และชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN ด้วย ก) เทคนิค DCMS และ ข) เทคนิค HiPIMS ด้วยเวลาในการเคลือบผิว 5 10 และ 25 นาที

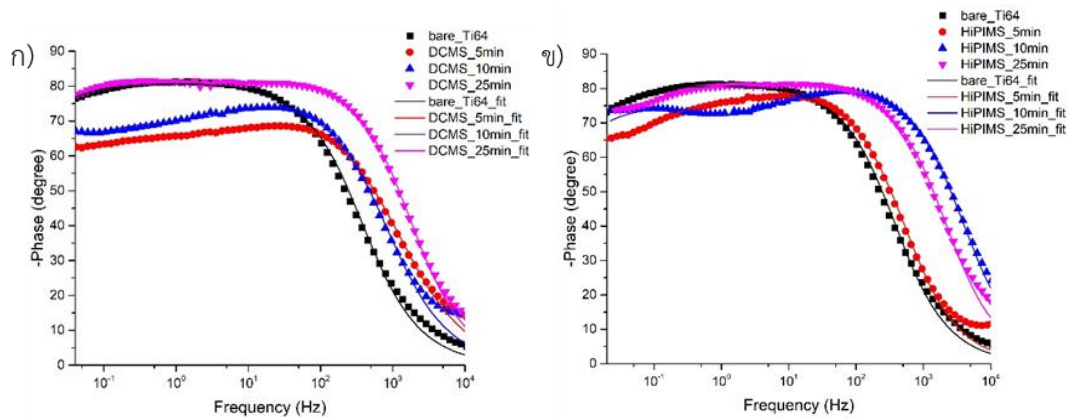
ค่า OCP ของชิ้นงานมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อชิ้นงานผ่านการเคลือบผิว TiN ทั้งเทคนิค DCMS และ HiPIMS ดังแสดงในตารางที่ 4.7 และรูปที่ 4.13 แสดงถึงการเคลือบผิวชิ้นงานด้วย TiN มีความเสถียรของชิ้นงานมากกว่าการไม่เคลือบผิว เกิดการกัดกร่อนได้ยากกว่าชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิว แต่ OCP ไม่สามารถทราบได้ถึงอัตราการกัดกร่อนของชิ้นงาน จึงต้องทดสอบด้วย EIS ต่อไป



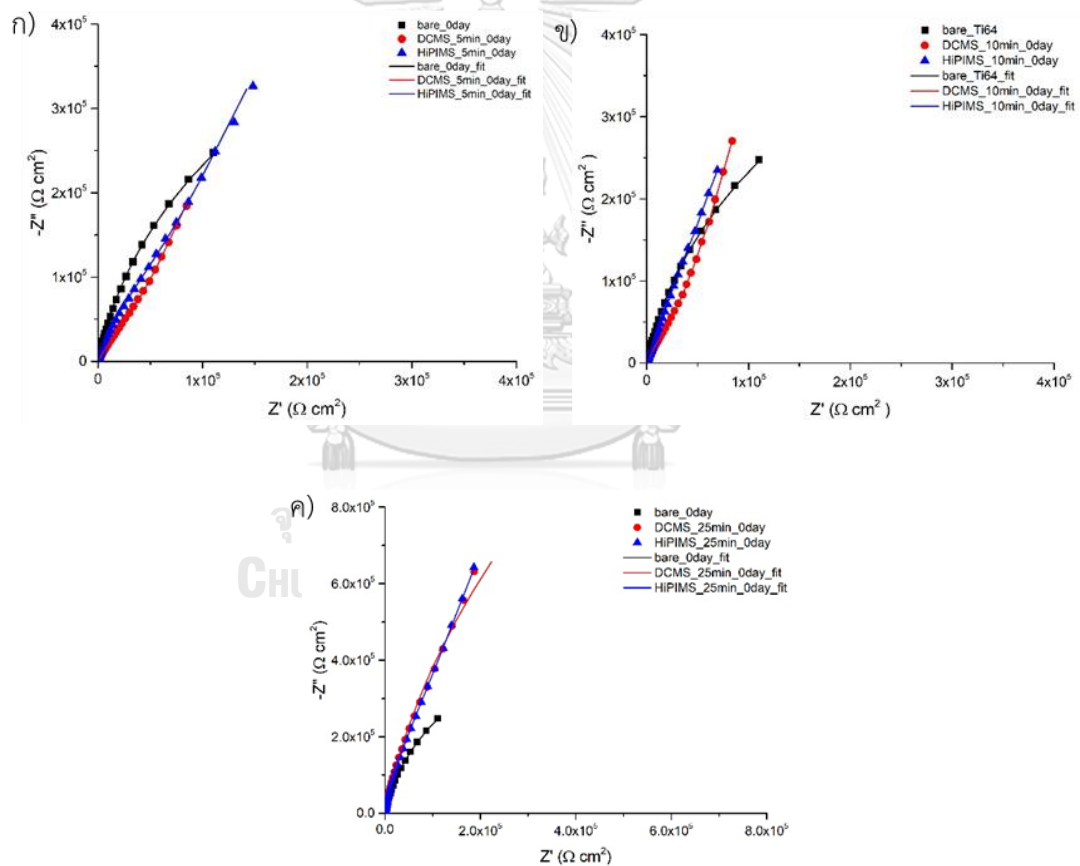
รูปที่ 4.14 กราฟ Nyquist ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V และชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN เวลาในการเคลือบผิว 5 10 และ 25 นาที ด้วย ก) เทคนิค DCMS และ ข) เทคนิค HiPIMS



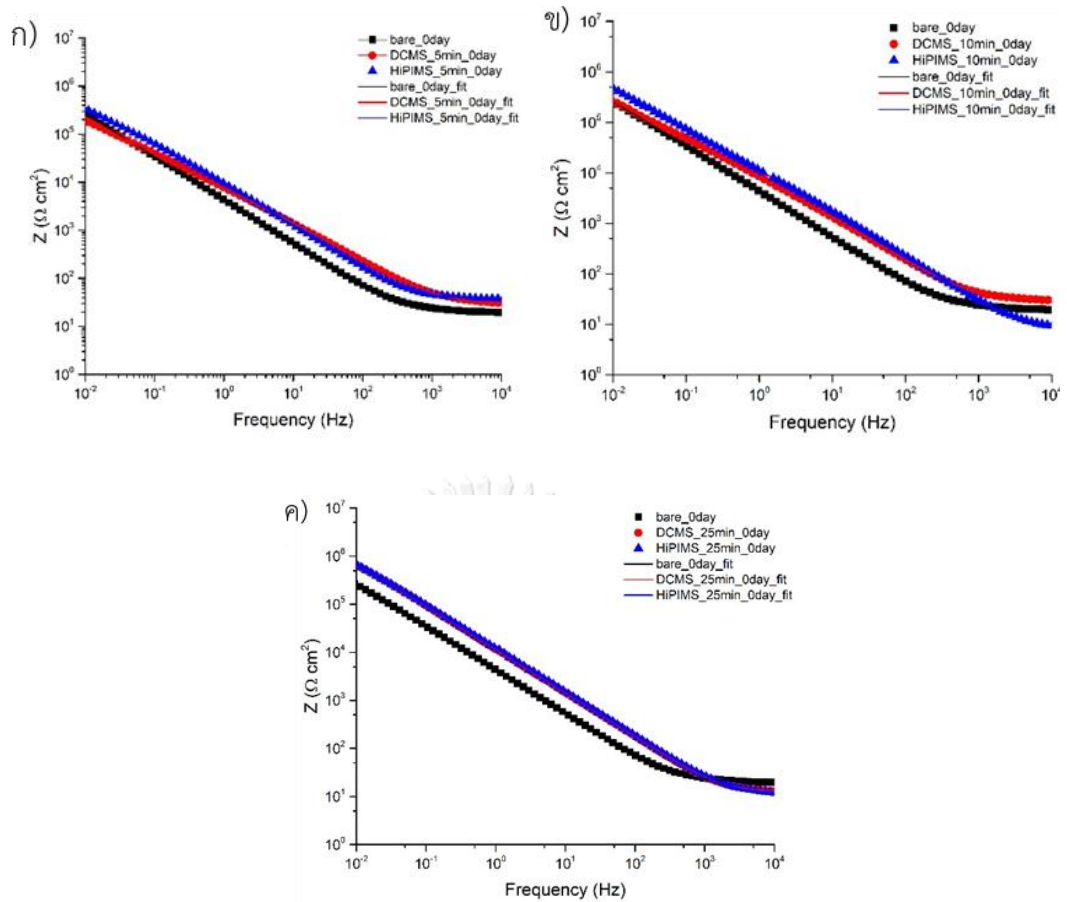
รูปที่ 4.15 กราฟ Bode modulus ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V และชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN เวลาในการเคลือบผิว 5 10 และ 25 นาที ด้วย ก) เทคนิค DCMS และ ข) เทคนิค HiPIMS



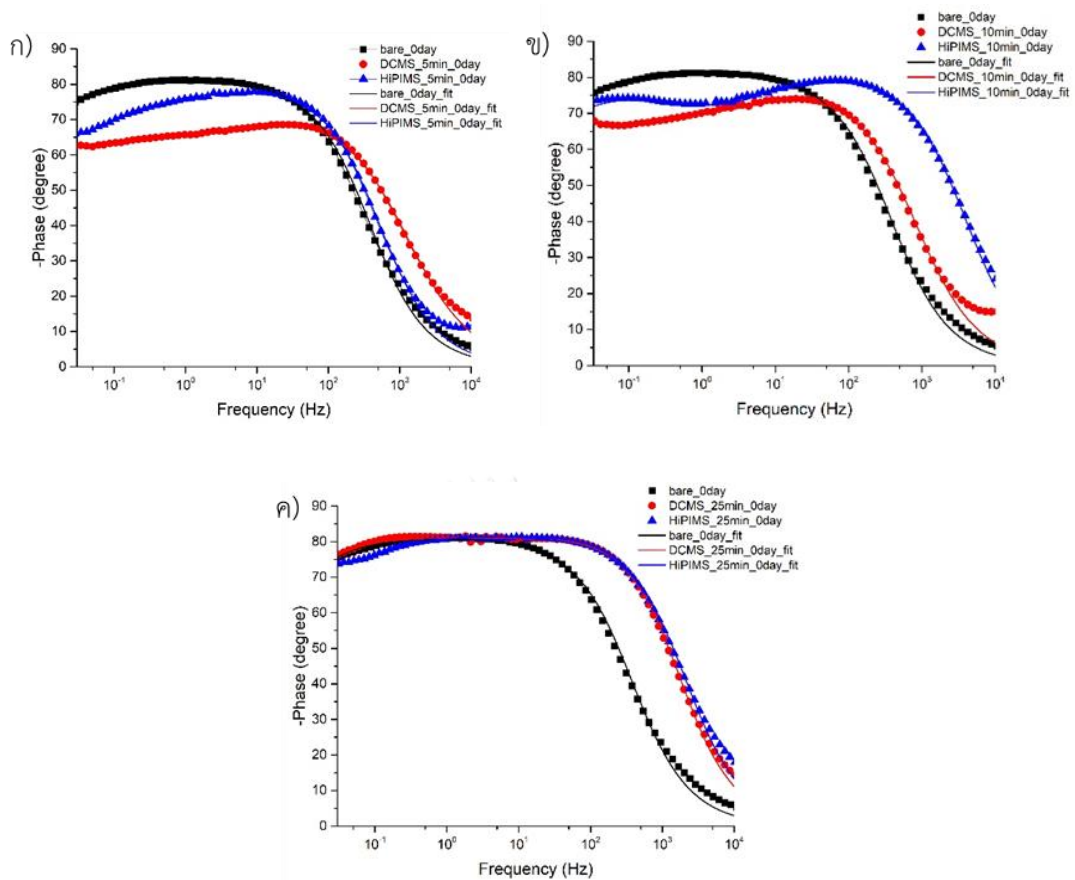
รูปที่ 4.16 กราฟ Bode phase ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V และชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN เวลาในการเคลือบผิว 5 10 และ 25 นาที ด้วย ก) เทคนิค DCMS และ ข) เทคนิค HiPIMS



รูปที่ 4.17 กราฟ Nyquist ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V และชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS และเทคนิค HiPIMS เวลาในการเคลือบผิว ก) 5 นาที ข) 10 นาที และ ค) 25 นาที



รูปที่ 4.18 กราฟ Bode modulus ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V และชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS และเทคนิค HiPIMS เวลาในการเคลือบผิว ก) 5 นาที ข) 10 นาที และ ค) 25 นาที



รูปที่ 4.19 กราฟ Bode phase ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V และชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS และเทคนิค HiPIMS เวลาในการเคลือบผิว ก) 5 นาที ข) 10 นาที และ ค) 25 นาที

การทดสอบอิมพีแดนซ์ของชิ้นงานถูกทดสอบที่ค่าศักย์ไฟฟ้าเทียบกับค่า OCP หลังจากการทดสอบ OCP กราฟ Nyquist ณ จุดตัดแกน x ที่ความถี่สูง (ด้านซ้ายของกราฟครึ่งวงกลม) แสดงถึงค่าความต้านทานของสารละลาย (R_s) ชิ้นงานทุกชิ้นมีค่า R_s ใกล้เคียงกัน มีค่าอยู่ในช่วง 10 ถึง 50 โอห์ม ดังแสดงในตารางที่ 4.7 และ ณ จุดตัดแกน x ที่ความถี่ต่ำ (ด้านขวาของกราฟครึ่งวงกลม) แสดงถึงผลรวมของ R_s และ R_{ct} แต่เนื่องจาก R_s มีค่าน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับ R_{ct} จึงอนุมานว่าที่จุดตัดแกน x ด้านขวาของกราฟแสดงถึงค่า R_{ct} โดยยิ่งกราฟครึ่งวงกลมมีขนาดใหญ่ ค่า R_{ct} ยิ่งมากด้วย สามารถอนุมานได้ว่ากราฟที่มีความกว้างของครึ่งวงกลมที่กว้างจะมีขนาดของครึ่งวงกลมที่เต็มวงที่มีขนาดใหญ่ แสดงถึงค่า R_{ct} ที่มากกว่ากราฟที่มีขนาดความกว้างของครึ่งวงกลมที่แคบ ความต้านทานการกัดกร่อนจึงสูงขึ้นด้วย พิจารณาเวลาในการเคลือบผิวที่แตกต่างกันแต่เทคนิคการเคลือบเดียวกัน พบว่าการเคลือบผิวชิ้นงานแสดงความกว้างของครึ่งวงกลมมากกว่าชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่เคลือบผิว แสดงถึงการเคลือบผิวชิ้นงานส่งผลให้ความต้านทานการกัดกร่อนสูงขึ้นกว่าชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่เคลือบผิว การใช้เวลาในการเคลือบผิว 25 นาที มีความกว้างของกราฟครึ่งวงกลม

มากกว่าการใช้เวลาในการเคลือบผิว 10 และ 5 นาที ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.14 แสดงถึงความต้านทานการกัดกร่อนที่สูงขึ้นตามการใช้เวลาในการเคลือบผิวที่นานมากขึ้น พิจารณาเวลาในการเคลือบผิวเท่ากัน แตกต่างกันในเทคนิคการเคลือบผิว จากกราฟ Nyquist พบว่าความกว้างของกราฟครึ่งวงกลมของชิ้นงานที่เคลือบผิวทั้ง DCMS และ HiPIMS มีความกว้างมากกว่าชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่เคลือบผิวหรือชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่เคลือบผิวมีความกว้างของกราฟครึ่งวงกลมแคบที่สุด และเทคนิค HiPIMS มีความกว้างของกราฟครึ่งวงกลมมากกว่าเทคนิค DCMS เล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 4.17 แสดงถึงการเคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS มีความต้านทานการกัดกร่อนสูงกว่าการเคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS

เมื่อพิจารณากราฟ Bode ที่ประกอบไปด้วย Bode modulus ที่แสดงอิมพีแดนซ์มอดูลัส และ Bode phase ที่แสดงความต่างเฟส โดย Bode modulus สามารถพิจารณาได้จากจุดตัดแกน y ของอิมพีแดนซ์มอดูลัส (Z) ณ ความถี่สูง 10,000 เฮิร์ต แสดงถึงค่า R_s และจุดตัดแกน y ของอิมพีแดนซ์มอดูลัส (Z) ณ ความถี่ต่ำ 0.01 เฮิร์ต แสดงถึงผลรวมของ R_s และ R_{ct} แต่เนื่องจาก R_s มีค่าน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับ R_{ct} จึงอนุมานว่าค่า Z ณ ความถี่ต่ำ 0.01 เฮิร์ต แสดงถึงค่า R_{ct} เช่นเดียวกับกราฟ Nyquist โดยค่า Z ยิ่งมาก ค่า R_{ct} ยิ่งมากด้วย รูปที่ 4.15 แสดง R_s ของทุกชิ้นงานมีค่าใกล้เคียงกันเช่นเดียวกับกราฟ Nyquist ชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิวมีค่าอิมพีแดนซ์มอดูลัสสูงกว่าชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิว แสดงถึงการเคลือบผิวชิ้นงานส่งผลให้ความต้านทานการกัดกร่อนสูงชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่เคลือบผิว พิจารณาการเคลือบผิวด้วยเทคนิคแบบเดียวกัน แตกต่างกันในเวลาที่ใช้ในการเคลือบผิว พบว่าการใช้เวลาในการเคลือบผิว 25 นาที มีค่าอิมพีแดนซ์มอดูลัส ณ จุดตัดแกน y ที่ความถี่ต่ำ 0.01 เฮิร์ต สูงกว่าการใช้เวลาในการเคลือบผิว 10 และ 5 นาที ตามลำดับ ซึ่งค่าอิมพีแดนซ์มอดูลัสของชิ้นงานที่ใช้เวลาในการเคลือบผิว 5 และ 10 นาที ไม่แสดงความแตกต่างกันอย่างชัดเจน การใช้เวลาในการเคลือบผิว 25 นาทีจึงแสดงความต้านทานการกัดกร่อนที่สูงกว่าการใช้เวลาในการเคลือบผิว 5 และ 10 นาที พิจารณาเวลาในการเคลือบผิวเท่ากัน แตกต่างกันในเทคนิคการเคลือบผิว พบว่าเทคนิค HiPIMS แสดงค่าอิมพีแดนซ์มอดูลัสสูงกว่าเทคนิค DCMS สำหรับเวลาในการเคลือบผิว 5 และ 10 นาที แต่ค่าอิมพีแดนซ์มอดูลัสของทั้งสองเทคนิคมีค่าใกล้เคียงกันมากสำหรับเวลาในการเคลือบผิว 25 นาที ดังแสดงในรูปที่ 4.18 สำหรับเวลาในการเคลือบผิวที่น้อย คือ 5 และ 10 นาที พบว่าการเคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS แสดงความต้านทานการกัดกร่อนที่สูงกว่าการเคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS แต่สำหรับเวลาในการเคลือบผิวที่นานพอสมควรคือ 25 นาที พบว่าทั้งการเคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS และ DCMS แสดงความต้านทานการกัดกร่อนที่ใกล้เคียงกัน

ความต่างเฟส (phase shift) มีค่าสูงขึ้นและความกว้างเฟส (plateau region) ของกราฟกว้างขึ้นตามเวลาในการเคลือบผิวชิ้นงานที่มากขึ้น ชิ้นงานที่ใช้เวลาในการเคลือบ 25 นาที

แสดงความต่างเฟสที่ใกล้เคียงกับชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่เคลือบผิวและมีค่าความต่างเฟสมากกว่า ชิ้นงานที่ใช้เวลาในการเคลือบ 10 และ 5 นาที ตามลำดับ ทั้งสองเทคนิคการเคลือบ ดังแสดงในรูปที่ 4.16 กราฟความต่างเฟสใช้ในการพิจารณาความเป็นตัวเก็บประจุหรือความสามารถในการหน่วงการกักตัวของชิ้นงาน โดยตัวเก็บประจุในอุดมคติมีค่าความต่างเฟสเท่ากับ -90° แสดงถึงความสามารถในการหน่วงการกักตอนที่ผิวชิ้นงานได้ดี และความกว้างเฟสใช้ในการพิจารณาการรักษาสภาพความเป็นตัวเก็บประจุ บริเวณความถี่สูงสามารถอธิบายชิ้นงานในส่วนของชั้นเคลือบ ส่วนบริเวณความถี่ต่ำจะเป็นภายในชิ้นงาน ชิ้นงานที่มีความกว้างเฟสมากจะสามารถรักษาความเป็นตัวเก็บประจุหรือมีรักษาการหน่วงการกักต่อนอกจากชั้นเคลือบลงมาที่ผิวชิ้นงานได้ดี ดังนั้นค่าความต่างเฟสที่สูงหรือค่าเข้าใกล้ -90° และความกว้างเฟสที่กว้าง แสดงความเป็นตัวเก็บประจุที่ดี สามารถหน่วงการเกิดการกักต่อนที่ผิวของชิ้นงานได้ดี การใช้เวลาในการเคลือบผิวชิ้นงานที่นานมากขึ้น จึงมีความต้านทานการกักต่อนที่ดีกว่าการใช้เวลาในการเคลือบผิวชิ้นงานที่น้อย ส่วนชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิวแสดงความเป็นตัวเก็บประจุที่ดีเช่นเดียวกับชิ้นงานที่เคลือบผิว 25 นาที ซึ่งมีลักษณะกราฟเป็น one time constant ส่วนชิ้นงานที่ใช้เวลาในการเคลือบที่น้อยได้แก่ 5 และ 10 นาที มีลักษณะกราฟเป็น two time constant อนุมานได้ว่าสารละลายสามารถซึมผ่านชั้นเคลือบเข้าไปที่บริเวณ interface ระหว่างชั้นเคลือบและผิวชิ้นงาน พิจารณาเวลาในการเคลือบผิวที่เท่ากัน แตกต่างกันในเทคนิคการเคลือบ พบว่าความต่างเฟสของเทคนิค HiPIMS สูงกว่าเทคนิค DCMS สำหรับเวลาในการเคลือบผิว 5 และ 10 นาที ส่วนความต่างเฟสของทั้งสองเทคนิคมีค่าใกล้เคียงกันสำหรับเวลาในการเคลือบผิว 25 นาที ดังแสดงในรูปที่ 4.19 แสดงถึงการเคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS มีการหน่วงการซึมผ่านของสารละลายเข้าไปภายในชิ้นงานได้ดีกว่าการเคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS สำหรับการเคลือบผิวที่ใช้เวลาในการเคลือบน้อย คือ 5 และ 10 นาที ส่วนการเคลือบผิวที่ใช้เวลาในการเคลือบนานพอสมควรคือ 25 นาที ทั้งการเคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS และ DCMS แสดงความสามารถในการหน่วงการซึมผ่านของสารละลายที่ใกล้เคียงกัน แต่ความสามารถในการหน่วงการซึมผ่านของสารละลายเพียงอย่างเดียวไม่สามารถวิเคราะห์ความสามารถในการต้านทานการกักต่อนของชิ้นงานได้ จึงต้องวิเคราะห์ทั้งกราฟ Nyquist, Bode modulus และ Bode phase เข้าด้วยกัน

จากกราฟ Nyquist และ Bode พบว่ายิ่งเวลาในการเคลือบผิวชิ้นงานที่นานขึ้น ส่งผลให้ความต้านทานการกักต่อนสูงขึ้น และมีความต้านทานการกักต่อนที่สูงกว่าชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิว โดยเฉพาะเวลาในการเคลือบผิว 25 นาที อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบการใช้เวลาในการเคลือบผิวที่เท่ากัน แตกต่างกันในเทคนิคการเคลือบ พบว่าการเคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS มีความกว้างของกราฟครึ่งวงกลมในกราฟ Nyquist ที่มากกว่า ค่าอิมพีแดนซ์มอดูลัสสูงกว่าและความต่างเฟสที่มากกว่าการเคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS ในทุกเวลาในการเคลือบผิวที่เท่ากัน ดังแสดงใน

รูปที่ 4.17 - 4.19 การเคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS จึงมีความต้านทานการกัดกร่อนที่สูงกว่าเทคนิค DCMS

สามารถวิเคราะห์สมบัติการกัดกร่อนได้จากวงจรไฟฟ้า (Equivalent circuit, EC) เพื่อใช้ในการอธิบายพฤติกรรมการกัดกร่อนของชิ้นงาน ในงานวิจัยนี้ตัวแปร Constant phase element (CPE หรือ Q) ถูกนำมาใช้แทนตัวเก็บประจุ (C) เนื่องจากตัวเก็บประจุ (C) เป็นตัวแปรในทางอุดมคติที่แสดงถึงความสมบูรณ์ของชิ้นงาน แต่ในความเป็นจริงยังคงเกิดความไม่สมบูรณ์ของชิ้นงานขึ้นได้จากปัจจัยที่หลากหลาย จึงใช้ Constant phase element แทนค่าอิมพีแดนซ์ของ CPE (Z_{CPE}) แสดงดังสมการที่ 4.6

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n}$$

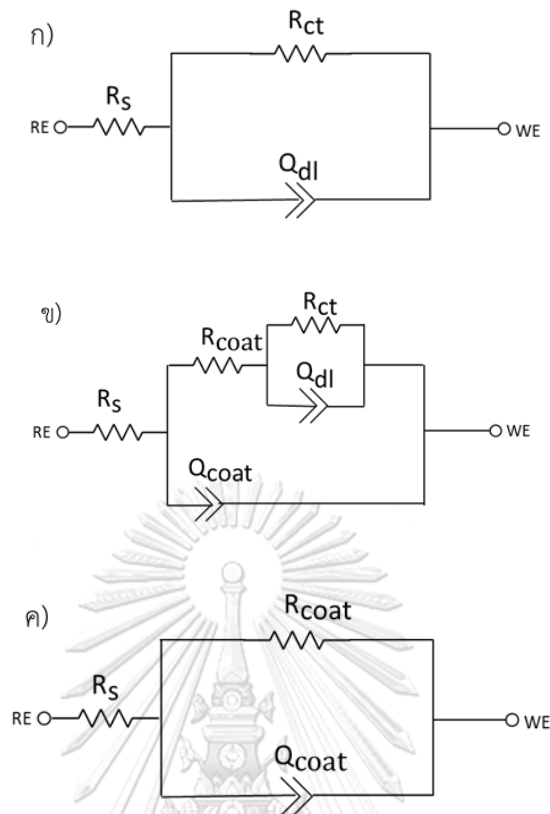
สมการที่ 4.6

j คือตัวเลขเชิงจินตภาพ ($\sqrt{-1}$)

Y_0 คือ แอดมิทแตนซ์ (admittance) ของ CPE (Mho)

ω คือความถี่เชิงมุม (Rad/s)

n คือ constant phase angle (rad) โดย n เท่ากับ 0 แสดงถึงความเป็นตัวต้านทานในอุดมคติ และ n เท่ากับ 1 แสดงถึงความเป็นตัวเก็บประจุในอุดมคติ



รูปที่ 4.20 วงจรไฟฟ้า ก) $[R(RQ)]$ สำหรับชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิว ข) $[R([R(RQ)]Q)]$ สำหรับชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN โดยใช้เวลาในการเคลือบผิว 5 และ 10 นาที และ ค) สำหรับชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN โดยใช้เวลาในการเคลือบผิว 25 นาที

ชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิว สามารถอธิบายพฤติกรรมการกักต่อนได้จาก วงจรไฟฟ้า $[R(RQ)]$ ซึ่งแสดงลักษณะ one time constant ดังแสดงในรูปที่ 4.20ก) ในขณะที่ชิ้นงาน ที่ผ่านการเคลือบผิว TiN เป็นเวลา 5 และ 10 นาที สามารถอธิบายพฤติกรรมการกักต่อนได้จาก วงจรไฟฟ้า $[R([R(RQ)]Q)]$ ดังแสดงในรูปที่ 4.20ข) ซึ่งแสดงลักษณะ two time constant ที่เกิดการ กักต่อนที่ interface 2 บริเวณ คือบริเวณผิวนอกสุดของชั้นเคลือบและบริเวณผิวของชิ้นงาน Ti-6Al-4V เนื่องจากชั้นเคลือบ TiN จากกระบวนการเคลือบผิวที่ใช้เวลาในการเคลือบ 5 และ 10 นาที มีความหนาชั้นเคลือบที่ต่ำมากของทั้งสองเทคนิค ส่งผลให้สารละลายสามารถซึมผ่านชั้นเคลือบ เข้าไปถึงข้างในผิวชิ้นงานและเกิดการกักต่อนได้ ส่วนชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN เป็นเวลา 25 นาที สามารถอธิบายพฤติกรรมการกักต่อนได้จากวงจรไฟฟ้า $[R(RQ)]$ ซึ่งแสดงลักษณะ one time constant ดังแสดงในรูปที่ 4.20ค) เนื่องจากการใช้เวลาในการเคลือบผิว 25 นาที มีความหนาของ ชั้นเคลือบที่หนาเพียงพอในการต้านทานการซึมผ่านของสารละลายเข้าไปยังผิวชิ้นงาน

ในการเคลือบผิว TiN จะมีการเคลือบชั้น Ti interlayer ก่อนการเคลือบชั้น TiN แต่ชั้น Ti interlayer ได้เกิดการกัดกร่อนรวมกันเป็นชั้นเดียวกับชั้นงาน Ti-6Al-4V ทำให้วงจรไฟฟ้ารวมกันเป็นเพียงชั้นเดียว จึงอีกหนึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้ชั้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN เป็นเวลา 5 และ 10 นาที แสดงลักษณะวงจรไฟฟ้าแบบ two time constant ส่วนชั้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN เป็นเวลา 25 นาที แสดงลักษณะวงจรไฟฟ้าแบบ one time constant

ภายในวงจร [R(RQ)] ของชั้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิว ประกอบไปด้วย ความต้านทานต่อสารละลาย (Solution resistance, R_s), Charge transfer resistance (R_{ct}), Double layer constant phase element (Q_{dl}) ส่วนชั้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN เป็นเวลา 25 นาที ประกอบไปด้วย ความต้านทานต่อสารละลาย (Solution resistance, R_s), ความต้านทานของชั้นเคลือบ (Coating resistance, R_{coat}) และ Coating constant phase element หรือ CPE ของชั้นเคลือบ (Q_{coat})

ภายในวงจร [R([R(RQ)]Q)] ตัวแปรเช่นเดียวกับ [R(RQ)] ของชั้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิว แต่มีตัวแปรความต้านทานของชั้นเคลือบ (Coating resistance, R_{coat}) และ Coating constant phase element หรือ CPE ของชั้นเคลือบ (Q_{coat}) ค่าตัวแปรของทุกชั้นงานในวงจรดังแสดงในตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 ตัวแปรจากการ fitting วงจรไฟฟ้าของชั้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิวและชั้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว 5 10 และ 25 นาที

| เวลาในการเคลือบผิว (นาที) | OCP (mV) | R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | R_{coat} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | Q_{coat} | | R_{ct} | Q_{dl} | |
|---------------------------|----------|--------------------------------------|--|---------------------------|------|--------------------|---------------------------|------|
| | | | | Y_0 (μMho) | n | | Y_0 (μMho) | n |
| - | -390 | 20.30 | - | - | - | 1.01×10^6 | 44.20 | 0.90 |
| 5 | DCMS | 28.10 | 1.33×10^4 | 24.1 | 0.81 | 2.58×10^6 | 12.70 | 0.58 |
| | HiPIMS | 10 | 1.96×10^4 | 18.7 | 0.90 | 2.61×10^6 | 5.93 | 0.52 |
| 10 | DCMS | 130 | 1.75×10^4 | 20.5 | 0.86 | 2.69×10^6 | 11.10 | 0.62 |
| | HiPIMS | 140 | 2.57×10^4 | 13.9 | 0.90 | 2.83×10^6 | 7.03 | 0.79 |
| 25 | DCMS | 180 | 2.82×10^6 | 16.3 | 0.91 | - | - | - |
| | HiPIMS | 10 | 2.83×10^6 | 16 | 0.91 | - | - | - |

พิจารณาบริเวณชั้นงานที่เคลือบผิว TiN โดย Q_{coat} เกี่ยวข้องกับการหน่วงการเกิดปฏิกิริยาที่ interface ระหว่างสารละลายและชั้นเคลือบ ส่วน R_{coat} เกี่ยวข้องกับความต้านทานของชั้นเคลือบ ในการซึมผ่านของสารละลาย พิจารณากระบวนการเคลือบที่ใช้เวลาเคลือบผิวที่เท่ากันแต่เทคนิคการเคลือบผิวแตกต่างกัน พบว่า Q_{coat} ของเทคนิค HiPIMS มีค่าสูงกว่าเทคนิค DCMS โดยมีค่า Y_0 ที่ต่ำกว่าและมีค่า n สูงกว่าเทคนิค DCMS แสดงถึงเทคนิค HiPIMS สามารถหน่วงต่อการเกิดปฏิกิริยาที่ interface ระหว่างสารละลายและชั้นเคลือบได้มากกว่าเทคนิค DCMS และค่า R_{coat} ของเทคนิค HiPIMS มีค่าสูงกว่าเทคนิค DCMS ซึ่ง R_{coat} เกี่ยวข้องกับลักษณะโครงสร้างชั้นเคลือบ เทคนิค HiPIMS มีโครงสร้างอควิแอกซ์ (equiaxed) โครงสร้างชั้นเคลือบหนาแน่นมากกว่าชั้นเคลือบจากเทคนิค DCMS ที่มีโครงสร้างคอลัมน์ (columnar) ลักษณะเป็นแท่งตรงยาว สารละลายสามารถซึมผ่านเข้ามาตามโครงสร้างอควิแอกได้ยากกว่าโครงสร้างคอลัมน์ ทิศทางการเคลื่อนที่ของสารละลายในลักษณะซิกแซกหรือเรียกว่า tortuous path ส่งผลให้เทคนิค HiPIMS มีค่า R_{coat} มากกว่าเทคนิค DCMS ในการใช้เวลาเคลือบที่เท่ากัน

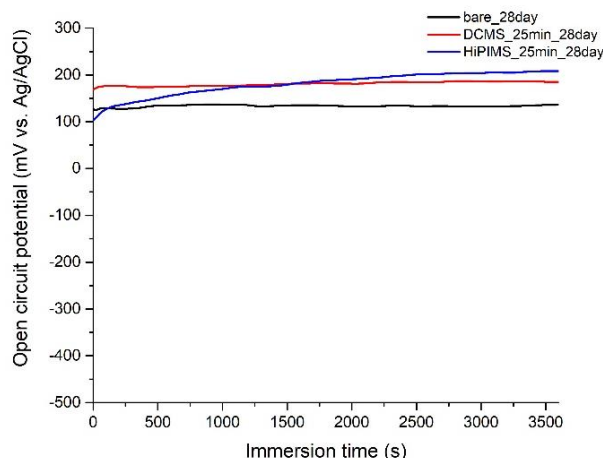
เมื่อพิจารณาเทคนิคการเคลือบผิวแบบเดียวกันแต่เวลาในการเคลือบผิวแตกต่างกัน ค่า R_{coat} แสดงค่าสูงสุดในชั้นงานที่ใช้เวลาในการเคลือบ 25 นาที ซึ่งค่าประมาณ 10^6 โอห์ม ในขณะที่ค่า R_{coat} ของเวลาเคลือบ 5 และ 10 นาที มีค่าประมาณ 10^4 โอห์ม เนื่องจากชั้นเคลือบมีความหนาแน่นมากขึ้นตามเวลาในการเคลือบผิวที่เพิ่มมากขึ้น การเคลือบผิวที่ใช้เวลา 25 นาที มีความหนาแน่นชั้นเคลือบที่หนาเพียงพอ สามารถต้านทานการซึมผ่านของสารละลายผ่านชั้นเคลือบเข้ามาที่ผิวชั้นงานได้ ยังไม่เกิดการซึมผ่านของสารละลายเข้ามาที่ interface ระหว่างชั้นเคลือบและผิวชั้นงาน Ti-6Al-4V จึงอธิบายพฤติกรรมการกักตัวของชั้นงานด้วยวงจรไฟฟ้า $[R(RQ)]$ ที่มีลักษณะ one time constant ความหนาแน่นชั้นเคลือบรองลงมาคือการเคลือบผิวที่ใช้เวลา 10 นาที และการเคลือบผิวที่ใช้เวลา 5 นาที ตามลำดับ ส่งผลให้สารละลายซึมผ่านชั้นเคลือบที่หนาได้ยากกว่าชั้นเคลือบที่บาง R_{coat} ของการใช้เวลาในการเคลือบ 25 นาทีจึงสูงกว่าการใช้เวลาในการเคลือบ 10 และ 5 นาที ซึ่งสารละลายสามารถซึมผ่านชั้นเคลือบที่บางจากการใช้เวลาเคลือบ 5 และ 10 นาที ทะลุผ่านเข้ามายังบริเวณ interface ระหว่างชั้นเคลือบและผิวชั้นงาน Ti-6Al-4V ทำให้เกิดการกักตัวขึ้นที่ interface จึงอธิบายพฤติกรรมการกักตัวของชั้นงานด้วยวงจรไฟฟ้า $[R([R(RQ)]Q)]$ ที่มีลักษณะ two time constant ส่วน Q_{coat} มีค่าสูงขึ้นเล็กน้อยตามเวลาในการเคลือบที่เพิ่มมากขึ้นจากค่า Y_0 ที่ลดลงเล็กน้อยและค่า n สูงขึ้นเล็กน้อยตามเวลาในการเคลือบที่เพิ่มมากขึ้น แต่เนื่องจากค่า Y_0 และ n ไม่แตกต่างกันอย่างชัดเจน จึงแสดงความสามารถในการหน่วงการซึมผ่านของสารละลายเข้ามาที่ชั้นเคลือบใกล้เคียงกัน การใช้เวลาในการเคลือบที่นานขึ้นสามารถหน่วงการซึมผ่านของสารละลายที่จะเข้ามาที่กักตัวที่ชั้นเคลือบได้สูงกว่าการใช้เวลาในการเคลือบที่น้อยกว่าเล็กน้อย

พิจารณาหลังจากที่สารละลายสามารถซึมผ่านชั้นเคลือบมาที่ interface ระหว่างสารละลาย และผิวชิ้นงาน Ti-6Al-4V ค่า Q_{dl} และ R_{ct} ของชิ้นงานที่เคลือบผิว 5 และ 10 นาที มีค่าสูงกว่าชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิวเล็กน้อยไม่แตกต่างกันอย่างชัดเจน เนื่องจากการเคลือบผิว TiN เปรียบเสมือนชั้นปกป้องชิ้นงานอีกชั้นหนึ่งก่อนจะมาถึงผิวชิ้นงาน Ti-6Al-4V แต่เวลาในการเคลือบผิวชิ้นงานทั้ง 5 และ 10 นาทียังไม่มากเพียงพอที่จะสร้างชั้นเคลือบที่หนาพอในการป้องกันการซึมผ่านของสารละลายเข้ามาที่ชิ้นงาน จึงส่งผลให้ชิ้นงานที่เคลือบผิวจึงมีความต้านทานการกัดกร่อนที่สูงกว่าชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบผิวเพียงเล็กน้อย พิจารณาเวลาในการเคลือบผิว 5 และ 10 นาที พบว่าค่า Q_{dl} และ R_{ct} ใกล้เคียงกัน มีความสามารถในการหน่วงการซึมผ่านของสารละลายเข้าไปที่ชิ้นงาน Ti-6Al-4V ได้ใกล้เคียงกัน

จากข้อมูลข้างต้นสามารถพิจารณาได้ว่าเวลาที่ใช้ในกระบวนการเคลือบผิวและโครงสร้างของชั้นเคลือบมีผลต่อสมบัติความต้านทานการกัดกร่อน เวลาในการเคลือบผิวที่นานขึ้นจาก 5 นาที ไปเป็น 10 และ 25 นาที ส่งผลให้ความต้านทานการกัดกร่อนสูงขึ้นจากความหนาของชั้นเคลือบที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเวลาในการเคลือบผิวชิ้นงานต้องนานพอที่จะสร้างชั้นเคลือบที่มีความหนาเพียงพอในการป้องกันการซึมผ่านของสารละลายเข้ามาที่กัดกร่อนภายในชิ้นงาน ส่งผลให้เวลาในการเคลือบผิว TiN 25 นาที สามารถต้านทานการกัดกร่อนได้สูงกว่าเวลาในการเคลือบผิว 5 และ 10 นาที ถึงแม้ว่าการเคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS แสดงความหนาของชั้นเคลือบที่มากกว่าเทคนิค HiPIMS แต่เทคนิค HiPIMS แสดงสมบัติความต้านทานการกัดกร่อนที่สูงกว่าเทคนิค DCMS เนื่องจากการเคลือบด้วยเทคนิค HiPIMS ได้ชั้นเคลือบที่มีโครงสร้างอควิแอกซ์ที่หนาแน่นมากกว่าการเคลือบด้วยเทคนิค DCMS ที่ได้ชั้นเคลือบที่มีโครงสร้างเป็นคอลัมน์นาร์ อย่างไรก็ตามชิ้นงานที่ใช้เวลาในการเคลือบ 25 นาที ทั้งเทคนิค DCMS และ HiPIMS มีความต้านทานการกัดกร่อนที่สูงใกล้เคียงกัน ส่งผลให้วิเคราะห์ประสิทธิภาพของชิ้นงานได้ไม่ชัดเจน จึงทดสอบการกัดกร่อนด้วย EIS หลังจากแช่ชิ้นงานในสารละลายเป็นเวลา 28 วัน และทดสอบ potentiodynamic polarization ร่วมด้วย

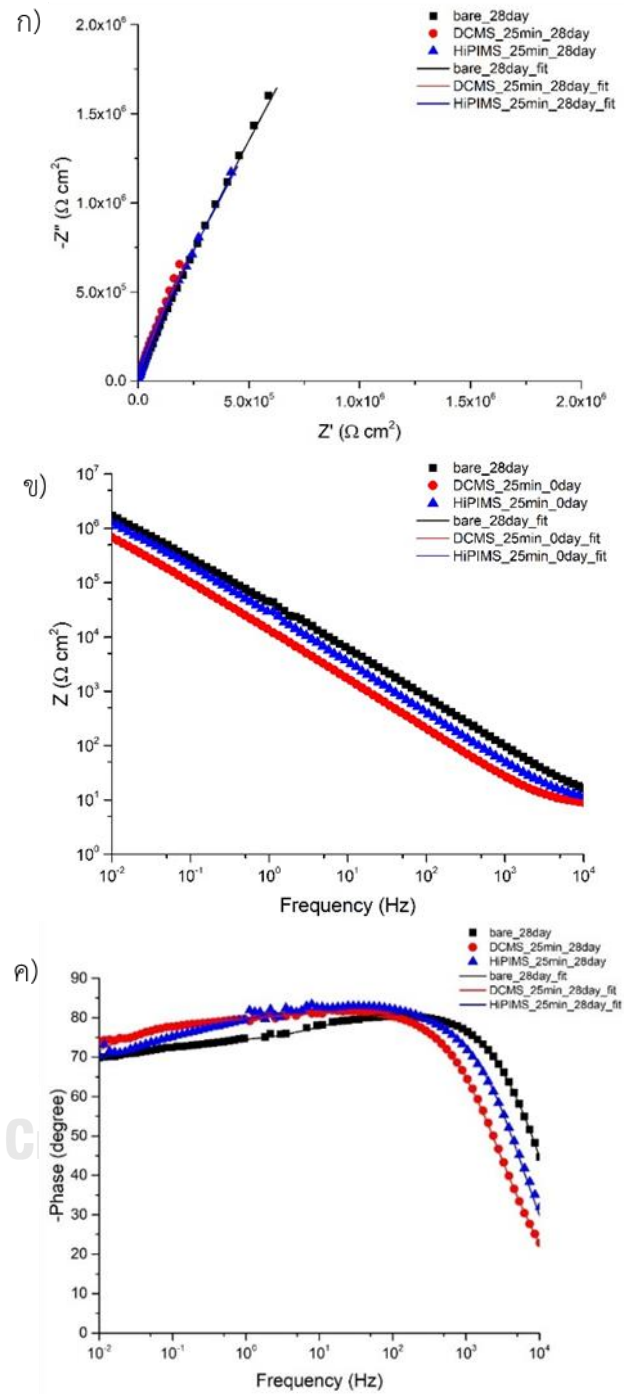
4.6.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติการกัดกร่อนของชั้นเคลือบ TiN ที่ผ่านกระบวนการเคลือบผิวเป็นเวลา 25 นาที

4.6.2.1 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) หลังจากแช่ชิ้นงานในสารละลาย 28 วัน

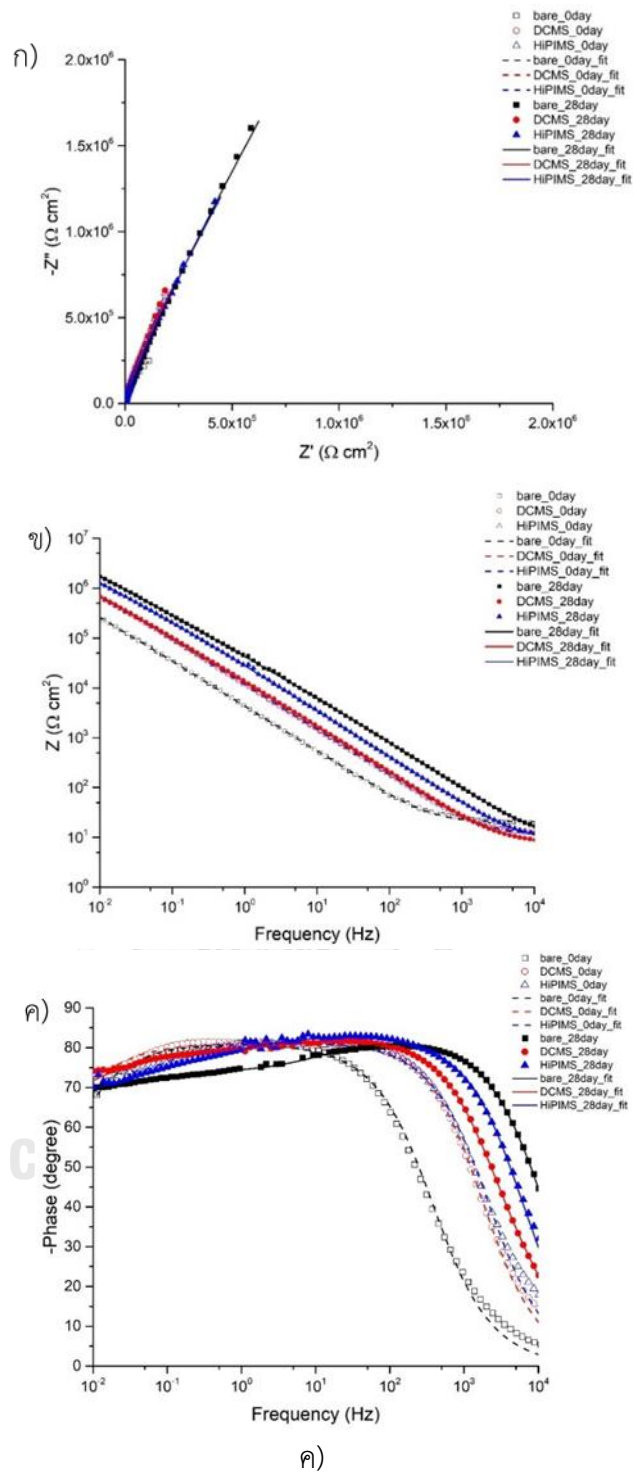


รูปที่ 4.21 กราฟ OCP ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิวและชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS และเทคนิค HiPIMS ด้วยเวลาในการเคลือบผิว 25 นาที หลังจากแช่ในสารละลาย 28 วัน

หลังจากแช่ชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิวและชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS และเทคนิค HiPIMS ด้วยเวลาในการเคลือบผิว 25 นาที ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เป็นระยะเวลา 28 วัน พบว่าค่า OCP ของทุกชิ้นงานมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นตามเวลาและเริ่มมีความชันคงที่ บ่งบอกถึงชิ้นงานมีความเสถียรเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.21 ชิ้นงานเคลือบทุกชิ้นมีค่า OCP ที่สูงกว่าชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบ ดังแสดงในตารางที่ 4.8 การเคลือบผิวชิ้นงานจึงทำให้ผิวชิ้นงานมีความเสถียรที่มากขึ้น แต่ OCP ไม่สามารถทราบได้ถึงอัตราการกัดกร่อนของชิ้นงาน จึงต้องทดสอบด้วย EIS และ potentiodynamic polarization



รูปที่ 4.22 ก) กราฟ Nyquist ข) Bode modulus และ ค) Bode phase ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V และชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS และเทคนิค HiPIMS เวลาในการเคลือบ 25 นาที หลังจากแช่ชิ้นงานในสารละลาย 28 วัน



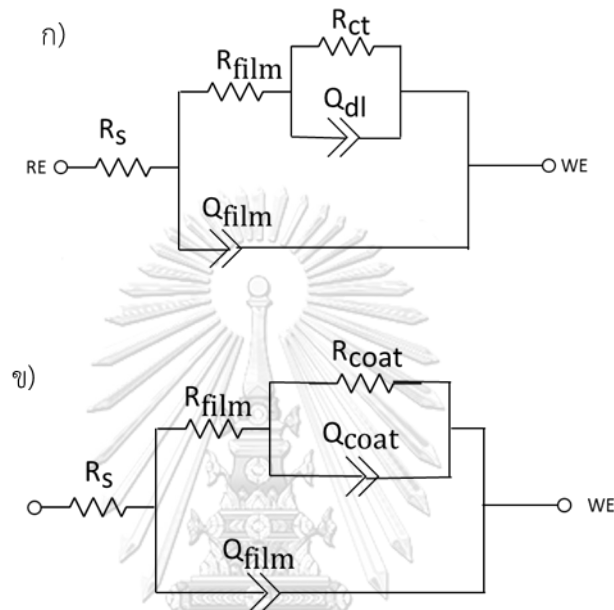
รูปที่ 4.23 ก) กราฟ Nyquist ข) Bode modulus และ ค) Bode phase ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V และชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS และเทคนิค HiPIMS เวลาในการเคลือบ 25 นาที หลังจากแช่ชิ้นงานในสารละลาย 0 วัน(กราฟโปร่งใส) และ 28 วัน(กราฟทึบแสง)

กราฟ Nyquist ของทุกชิ้นงานหลังจากแช่ไว้ในสารละลาย 28 วัน มีความกว้างของขนาดครึ่งวงกลมที่ใกล้เคียงกันไม่แตกต่างกันอย่างชัดเจน อย่างไรก็ตามกราฟยังไม่เป็นลักษณะครึ่งวงกลมที่สมบูรณ์แสดงเพียงส่วนหนึ่งของครึ่งวงกลมเท่านั้น ดังแสดงในรูปที่ 4.22ก) เนื่องจากชิ้นงานทุกชิ้นแสดงความเป็นตัวเก็บประจุที่ดีเยี่ยม ด้านทานการซึมผ่านของสารละลายเข้าไปภายในชิ้นงานได้ดี อนุมานได้ว่าทุกชิ้นงานยังคงมีความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนที่ดี และหลังจากแช่ไว้ในสารละลาย 28 วัน ทุกชิ้นงานมีความกว้างของขนาดครึ่งวงกลมมากกว่าก่อนการแช่ชิ้นงานในสารละลายอย่างเห็นได้ชัด ดังแสดงในรูปที่ 4.23ก) แสดงถึงความต้านทานของชิ้นงานทุกชิ้นมีความต้านทานการกัดกร่อนสูงขึ้นหลังจากแช่ชิ้นงานไว้ในสารละลาย 28 วัน

ค่าอิมพีแดนซ์มอดูลัสในกราฟ Bode หลังจากแช่ไว้ในสารละลาย 28 วัน พบว่ามีค่าที่สูงใกล้เคียงกัน ทุกชิ้นงานไม่แตกต่างกันอย่างชัดเจน ดังแสดงในรูปที่ 4.22ข) และอิมพีแดนซ์มอดูลัสของทุกชิ้นงานที่แช่ในสารละลาย 28 วัน มีค่าสูงกว่าชิ้นงานที่ยังไม่แช่ในสารละลาย ดังแสดงในรูปที่ 4.23ข) อนุมานได้ว่าค่า R_{ct} ของชิ้นงานที่แช่ไว้ในสารละลาย 28 วัน มีค่าสูงกว่าชิ้นงานที่ยังไม่แช่ในสารละลาย ความต้านทานการกัดกร่อนของชิ้นงานทุกชิ้นมีค่าสูงขึ้นหลังจากแช่ชิ้นงานในสารละลาย 28 วัน

พิจารณาค่าความต่างเฟสของทุกชิ้นงานหลังจากแช่ในสารละลาย 28 วัน พบว่ามีค่าใกล้เคียงกันประมาณ -85° เป็นค่าที่ใกล้เคียงกับ -90° ซึ่งเป็นค่าของตัวเก็บประจุในทางอุดมคติ ช่วงความกว้างของกราฟในแกน x ณ ค่าความต่างเฟสสูงประมาณ -85° มีช่วงความกว้างที่มากขึ้น ยอดของกราฟหรือพิกของชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิวขยับเข้าใกล้ความถี่สูง (ด้านขวามือ) มากที่สุด รองลงมาคือชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS และ DCMS ตามลำดับ และกราฟในช่วงความถี่กลางถึงต่ำ (ด้านซ้ายมือ) แสดงช่วง plateau มีความเป็นเส้นตรงขนานกับแกน x มากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.22ค) แสดงถึงชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิวแสดงพฤติกรรมความเป็นตัวเก็บประจุของชิ้นงานที่ดีมาก มีความสามารถในการหน่วงการซึมผ่านของสารละลายเข้าไปภายในชิ้นงานได้ดี รองลงมาคือชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS และ DCMS ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานที่แช่ในสารละลาย 28 วันกับชิ้นงานที่ยังไม่แช่ในสารละลาย พบว่าชิ้นงานที่แช่ในสารละลาย 28 วัน มีความต่างเฟสที่สูงกว่าชิ้นงานที่ยังไม่แช่ในสารละลายเล็กน้อย ยอดของกราฟขยับเข้าใกล้ความถี่สูงมากขึ้นกว่าก่อนแช่ชิ้นงานในสารละลาย (ด้านขวามือ) และกราฟมีความกว้างในช่วงความต่างเฟสสูงที่กว้างมากกว่าก่อนแช่ชิ้นงานในสารละลาย ดังแสดงในรูปที่ 4.23ค) บ่งบอกถึงความเป็นตัวเก็บประจุที่ดีมากขึ้นหลังจากแช่ชิ้นงานในสารละลาย 28 วัน จากความสามารถในการหน่วงการเกิดปฏิกิริยาในการกัดกร่อนที่ผิวนอกสุดของชิ้นงานกับสารละลายได้ ความสามารถในการซึมผ่านของสารละลายเข้าไปข้างในชิ้นงานจึงน้อยลง แต่ความสามารถในการหน่วงการซึมผ่านของสารละลายเพียงอย่างเดียว

ไม่สามารถวิเคราะห์ความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนของชิ้นงานได้ จึงต้องวิเคราะห์ทั้งกราฟ Nyquist, Bode modulus และ Bode phase เข้าด้วยกัน จากกราฟ Nyquist และ Bode อนุมานได้ว่าชิ้นงานทุกชิ้นที่แช่ในสารละลาย 28 วัน มีความต้านทานการกัดกร่อนสูงกว่าชิ้นงานที่ไม่แช่ในสารละลาย

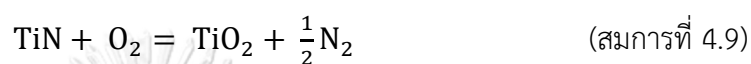


รูปที่ 4.24 วงจรไฟฟ้า $[R([R(RQ)]Q)]$ สำหรับ ก) ชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิว และ ข) ชิ้นงานที่เคลือบผิวโดยใช้เวลา 25 นาที หลังจากแช่ในสารละลาย 28 วัน

กรณีชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิวที่ยังไม่แช่ชิ้นงานในสารละลายมีความต้านทานการกัดกร่อนที่ต่ำที่สุด แต่ความต้านทานการกัดกร่อนสูงขึ้นหลังจากแช่ชิ้นงานในสารละลาย 28 วัน สามารถอธิบายพฤติกรรมผลการกัดกร่อนได้จากวงจรไฟฟ้า $[R([R(RQ)]Q)]$ ดังแสดงในรูปที่ 4.24ก) ซึ่งแสดงลักษณะ two time constant มีตัวแปร R_{film} และ Q_{film} เข้ามาเกี่ยวข้อง เนื่องจากเกิดการสร้างชั้นฟิล์มออกไซด์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เกิดขึ้นบนผิว Ti-6Al-4V และปกคลุมทั่วทั้งผิวชิ้นงาน ซึ่ง TiO_2 เป็นฟิล์มออกไซด์ (protective oxide film) ตามธรรมชาติที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างไทเทเนียมใน Ti-6Al-4V กับออกซิเจนในบรรยากาศ ดังสมการที่ 4.8 เมื่อแช่ชิ้นงานไว้ในสารละลายเป็นเวลานาน จึงเกิดการสร้างชั้น TiO_2 ที่มีความหนาแน่นมากพบบนผิว Ti-6Al-4V เปรียบเสมือนชั้นป้องกันอีกชั้นหนึ่ง สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการต้านทานการกัดกร่อนของชิ้นงานได้หลังจากแช่ในสารละลาย 28 วัน

กรณีชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN เป็นเวลา 25 นาที ทั้งเทคนิค DCMS และ HiPIMS สามารถอธิบายพฤติกรรมผลการกัดกร่อนได้จากวงจรไฟฟ้า $[R([R(RQ)]Q)]$ ดังแสดงในรูปที่ 4.24ข)

ซึ่งแสดงลักษณะ two time constant เช่นเดียวกับชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิว ชั้นเคลือบ TiN สามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในบรรยากาศ เกิดเป็นชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) บางๆ บนผิวชั้นเคลือบ TiN ดังสมการที่ 4.9 [58, 59] จึงส่งผลให้มีตัวแปร R_{film} และ Q_{film} เพิ่มเข้ามาในวงจร เช่นเดียวกับชิ้นงาน Ti-6Al-4V โดย Q_{film} คือ CPE ของชั้น TiO₂ ที่เกิดขึ้นใหม่ และ R_{film} คือ ความต้านทานของชั้น TiO₂ ที่เกิดขึ้นใหม่



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ 4.8 ตัวแปรจากการ fitting วงจรไฟฟ้าของชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิวและชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิวเป็นเวลา 25 นาที หลังผ่านการแช่ชิ้นงานในสารละลาย 28 วัน

| เวลาในการ แช่ชิ้นงาน (วัน) | เวลาในการ เคลือบผิว ชิ้นงาน | OCP (mV) | R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | R_{film} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | Q_{film} | | R_{ct} หรือ R_{coat} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | Q_{dl} หรือ Q_{coat} | |
|----------------------------------|-----------------------------------|-------------|---|---|------------------------------|------|--|--|------|
| | | | | | Y_0 (μMho) | n | | Y_0 (μMho) | n |
| 28 | - | 140 | 10.70 | 1.26×10^5 | 3.75 | 0.91 | 6.22×10^7 | 1.77 | 0.67 |
| | DCMS | 190 | 8.04 | 1.10×10^5 | 13.4 | 0.91 | 1.03×10^7 | 1.99 | 0.63 |
| | HiPIMS | 210 | 9.85 | 1.17×10^5 | 6.24 | 0.93 | 4.40×10^7 | 1.61 | 0.60 |

ค่าตัวแปรในวงจรไฟฟ้าของชิ้นงานทุกชิ้นหลังผ่านการแช่ในสารละลายเป็นเวลา 28 วัน ดังแสดงในตารางที่ 4.8 พิจารณาชั้น TiO_2 ที่ถูกสร้างขึ้นมาในระหว่างการแช่ชิ้นงานในสารละลาย Q_{film} แสดงการหน่วงของการเกิดการกัดกร่อนที่บริเวณ interface ระหว่างสารละลายและชั้น TiO_2 จากค่า Y_0 ที่น้อยและ n มีค่าอยู่ในช่วง 0.91 ถึง 0.93 ของทุกชิ้นงาน ซึ่งเป็นค่าที่เข้าใกล้ 1 ที่เป็นค่าตัวเก็บประจุในอุดมคติ ส่งผลให้มีค่า Q_{film} ที่สูง แสดงถึงความสามารถในการหน่วงการกัดกร่อนบริเวณชั้น TiO_2 ที่ดี ค่า R_{film} ของทุกชิ้นงานมีค่าใกล้เคียงกัน จากการที่มีชั้น TiO_2 เป็นชั้นฟิล์มออกไซด์ (protective oxide film) ที่เสถียรขึ้นมาป้องกันผิวชิ้นงาน Ti-6Al-4V ดังนั้น TiO_2 มีบทบาทสำคัญในการในการเป็นชั้นป้องกันการหลุดของไอออนจากชิ้นงานออกไป เนื่องจากมีความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์มาก [60] และช่วยให้สารละลายซึมผ่านเข้ามาที่ interface ระหว่างสารละลายและผิวชิ้นงาน Ti-6Al-4V ได้ยากกว่าการไม่มีชั้น TiO_2 ซึ่งชั้น TiO_2 บางๆ ที่เกิดขึ้นบนชั้นเคลือบ TiN สามารถเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนของชิ้นงานได้หลังจากแช่ชิ้นงานในสารละลาย 28 วัน โดยค่า R_{film} ของชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS มีค่าใกล้เคียงกัน

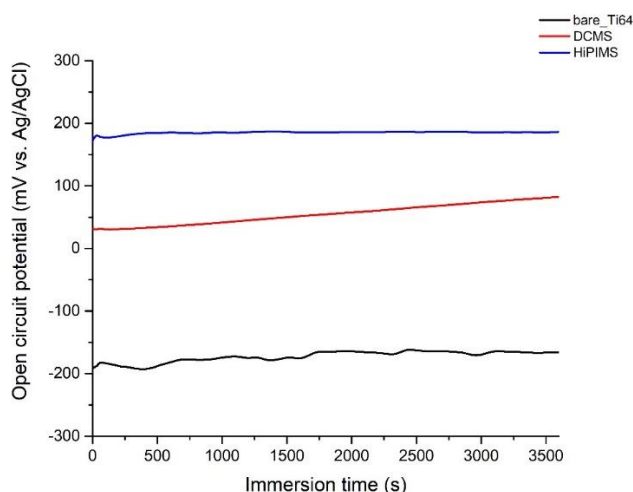
พิจารณาหลังจากที่สารละลายสามารถซึมผ่านชั้น TiO_2 มาที่ interface ระหว่างสารละลายและผิวชิ้นงาน Ti-6Al-4V และหรือชั้นเคลือบ TiN ได้ จากการที่ Q มีค่าสูงจากค่า Y_0 ที่ต่ำและ n ที่ใกล้เคียงกันทุกชิ้นงาน เกิดการแพร่ของสารละลายเข้าไปภายในชิ้นงานได้ยากกว่าไม่มีชั้น TiO_2 ปกคลุมหรือก่อนการแช่ชิ้นงานในสารละลาย ความสามารถในการหน่วงการซึมผ่านของสารละลายเข้าไปที่ผิวชิ้นงานได้ดี ชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่เคลือบผิวมีค่า R_{ct} ที่สูงที่สุดเนื่องจากการสร้างชั้น TiO_2 ที่เสถียรตามธรรมชาติและมีความหนาของชั้น TiO_2 มากพอปกคลุมทั่วผิวชิ้นงานมากพอที่จะทำให้การซึมผ่านของสารละลายเข้ามาที่ผิว Ti-6Al-4V จึงเป็นไปได้ยาก ป้องกันการหลุดของไอออนโลหะซึ่งเป็นสาเหตุของการกัดกร่อน ชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบผิวจึงมีความต้านทานการกัดกร่อนสูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานทั้งหมดหลังจากเวลาในการแช่ชิ้นงานผ่านไป 28 วัน พิจารณาชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วย TiN เกิดการสร้างชั้น TiO_2 บางๆปกคลุมชั้นเคลือบ สารละลายจึงซึมผ่านเข้ามาที่ชั้นเคลือบ TiN ได้ยากขึ้น ชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS มีค่า R_{coat} ที่สูงกว่าเทคนิค DCMS เล็กน้อยเนื่องจากโครงสร้างชั้นเคลือบ จึงส่งผลให้ชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS มีความต้านทานสูงกว่าชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS ดังนั้นชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านกระบวนการเคลือบผิว จึงมีความต้านทานการกัดกร่อนสูงสุด ชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการเคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS และเทคนิค DCMS มีความต้านทานการกัดกร่อนรองลงมาตามลำดับ

ถึงแม้ว่าหลังชิ้นงานถูกแช่ในสารละลายเป็นเวลา 28 วัน สารละลายสามารถซึมผ่านชั้น TiO_2 มาที่ interface ระหว่าง TiO_2 และผิวชิ้นงาน Ti-6Al-4V หรือชั้นเคลือบ TiN ได้ก็ตาม แต่ทุกชิ้นงาน

สามารถห้วงการซึมผ่านของสารละลายเข้าไปที่ชั้นเคลือบหรือผิวชิ้นงานได้ดีเยี่ยม ชิ้นงานทุกชิ้นยังคงรักษาความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนได้ดีเยี่ยม

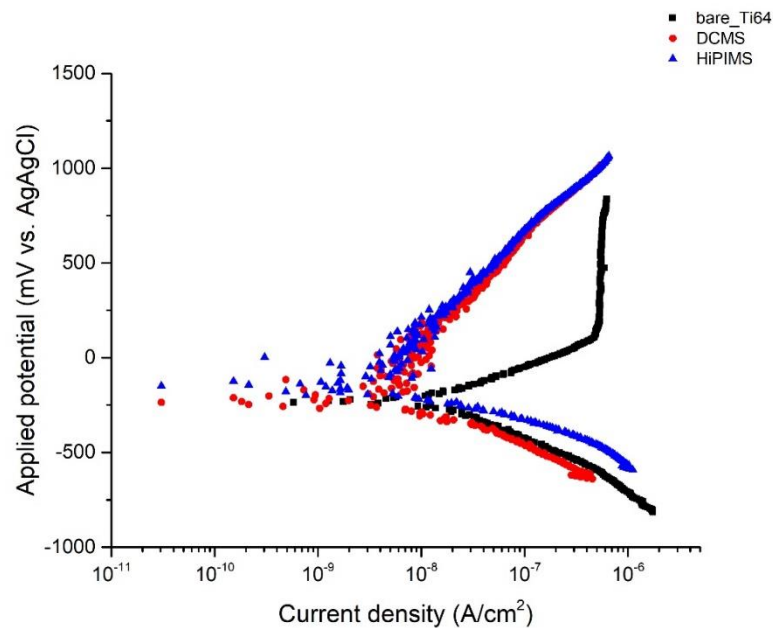
4.6.2.2 Potentiodynamic polarization

ทดสอบการกัดกร่อนโดยเทคนิค Potentiodynamic polarization ภายใต้สารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์ (1 M NaCl) ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ขึ้นรูปด้วยการพิมพ์สามมิติที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบผิว และชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS โดยใช้เวลาในการเคลือบผิว 25 นาที เริ่มจากการทดสอบ Open circuit potential (OCP) ก่อนการทดสอบ Potentiodynamic polarization ทุกครั้ง เช่นเดียวกับก่อนการทดสอบ EIS โดยค่า OCP ของชิ้นงานทุกชิ้น แสดงในตารางที่ 4.9 เมื่อเวลาในการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของชิ้นงานผ่านไป ศักย์ไฟฟ้าของชิ้นงานเริ่มมีลักษณะเป็นกราฟที่ค่อนข้างเป็นเส้นตรง ความชันเริ่มคงที่ บ่งบอกถึงชิ้นงานได้เริ่มเข้าสู่สภาวะที่เสถียร แสดงในรูปที่ 4.25 ชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN มีค่า OCP สูงกว่าชิ้นงานที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบผิว จึงมีความเสถียรของชิ้นงานสูงกว่าหรือเริ่มเกิดการกัดกร่อนช้ากว่า ชิ้นงานที่ Ti-6Al-4V ไม่ได้เคลือบผิว



รูปที่ 4.25 กราฟ OCP ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V และชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS และ เทคนิค HiPIMS ด้วยเวลาในการเคลือบผิว 25 นาที โดยเส้นสีดำหมายถึง Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิว เส้นสีแดงหมายถึงเทคนิค DCMS และเส้นสีน้ำเงินหมายถึงเทคนิค HiPIMS

สามารถวิเคราะห์ผลการกัดกร่อนของชิ้นงานได้จากกราฟ Potentiodynamic polarization curve ซึ่งแสดงค่าความหนาแน่นกระแสในแกน x และความต่างศักย์ที่ให้แก่ชิ้นงานในแกน y จากกราฟสามารถทราบค่าความต่างศักย์ของการกัดกร่อน (E_{corr}) และความหนาแน่นกระแสของการกัดกร่อน (i_{corr}) ได้ โดยความต่างศักย์ของการกัดกร่อน (E_{corr}) และความหนาแน่นกระแสของการกัดกร่อน (i_{corr}) สามารถหาได้จากช่วงเส้นตรงของความชันกราฟหรือเรียกว่า Tafel slope คำนวณจากโปรแกรม Nova 1.11 โดยยิ่งค่า E_{corr} มากและค่า i_{corr} น้อย บ่งบอกถึงอัตราการกัดกร่อนน้อย ความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนดียิ่งขึ้น



รูปที่ 4.26 กราฟ Potentiodynamic polarization ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V และชิ้นงานเคลือบ TiN ด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS โดยจุดสีดำหมายถึง Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิว จุดสีแดงหมายถึงเทคนิค DCMS และจุดสีน้ำเงินหมายถึงเทคนิค HiPIMS

ตารางที่ 4.9 ตัวแปรจากการทดสอบ potentiodynamic polarization

| ชิ้นงาน | OCP (mV) | E_{corr} (mV) | i_{corr} ($A \cdot cm^{-2}$) | β_a ($mV \cdot dec^{-1}$) | β_c ($mV \cdot dec^{-1}$) | R_p (Ω) | corrosion rate (mm/year) |
|-----------|----------|-----------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------|--------------------------|
| Ti-6Al-4V | -166.12 | -235.42 | 2.31×10^{-8} | 286.36 | 333.29 | 2.90×10^6 | 2.03×10^{-4} |
| DCMS | 82.39 | -204.10 | 2.95×10^{-9} | 95.22 | 496.36 | 1.44×10^7 | 2.54×10^{-5} |
| HiPIMS | 186.20 | -156.58 | 2.41×10^{-9} | 117.27 | 245.81 | 2.14×10^7 | 2.03×10^{-5} |

รูปที่ 4.26 แสดงกราฟ Potentiodynamic polarization ของทุกชิ้นงาน ค่าตัวแปรแสดงในตารางที่ 4.9 เมื่อพิจารณาค่า E_{corr} พบว่ากลุ่มชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วย TiN ด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS มีค่า E_{corr} เท่ากับ -204.10 และ -156.58 mV ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกัน ในส่วนของชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิวมีค่า E_{corr} เท่ากับ -235.42 mV โดยค่า E_{corr} บ่งบอกถึงความสามารถในการเกิดการกัดกร่อน ค่า E_{corr} ที่สูงแสดงถึงเกิดการกัดกร่อนได้ยาก ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการต้านทานการกัดกร่อนสูง กลุ่มชิ้นงานที่เคลือบผิว TiN แสดงค่า E_{corr} ที่สูงกว่าชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบผิว ส่งผลให้กลุ่มชิ้นงานที่เคลือบผิว TiN สามารถเกิดการกัดกร่อนได้ยากกว่าชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิว

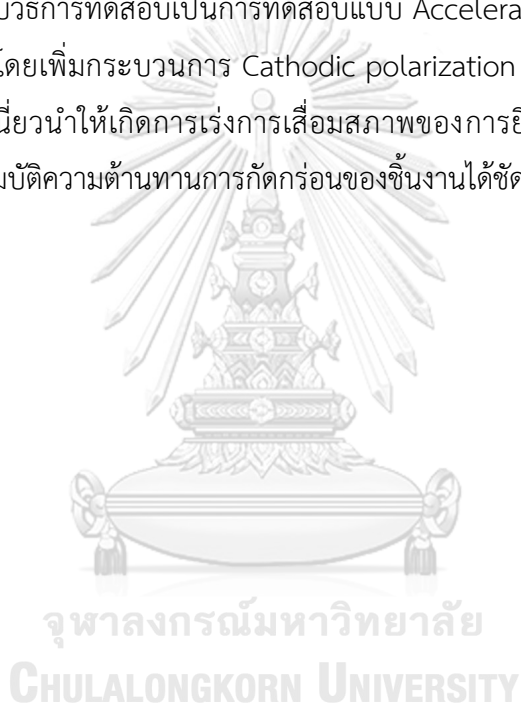
พิจารณาค่า i_{corr} พบว่าค่า i_{corr} มีค่าลดลงเมื่อมีการเคลือบผิวชิ้นงานด้วย TiN เมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานที่ไม่เคลือบผิว ซึ่งชิ้นงานเคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS มีค่า i_{corr} เท่ากับ 2.95×10^{-9} และ 2.41×10^{-9} A/cm² ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกัน ในส่วนของชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิว ค่า i_{corr} มีค่า 2.31×10^{-8} A/cm² โดยค่า i_{corr} บ่งบอกถึงอัตราเร็วในการเกิดการกัดกร่อน ค่า i_{corr} ที่สูงแสดงถึงการเกิดการกัดกร่อนที่มาก ชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วย TiN จึงมีอัตราเร็วในการกัดกร่อนน้อยกว่าชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิว โดยอัตราการกัดกร่อนของชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS มีค่า 2.54×10^{-5} และ 2.03×10^{-5} mm/year ตามลำดับ อัตราการกัดกร่อนของชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิวมีค่า 2.03×10^{-4} mm/year

เนื่องจากชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วย TiN ด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS มีค่า E_{corr} ที่มากกว่าและค่า i_{corr} ที่น้อยกว่าชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบผิวด้วย TiN ส่งผลให้ชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วย TiN มีอัตราการกัดกร่อนที่น้อยกว่าชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบผิว เนื่องจากชั้นเคลือบ TiN ทำหน้าที่เสมือนเป็นชั้นป้องกันอีกชั้นหนึ่งในการป้องกันการกัดกร่อนจากสารละลายก่อนที่จะซึมผ่านเข้าไปที่ผิวชิ้นงาน Ti-6Al-4V ทำให้ชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วย TiN เกิดการกัดกร่อนช้ากว่าชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบผิว ชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วย TiN จึงมีความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนสูงกว่าชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบผิว

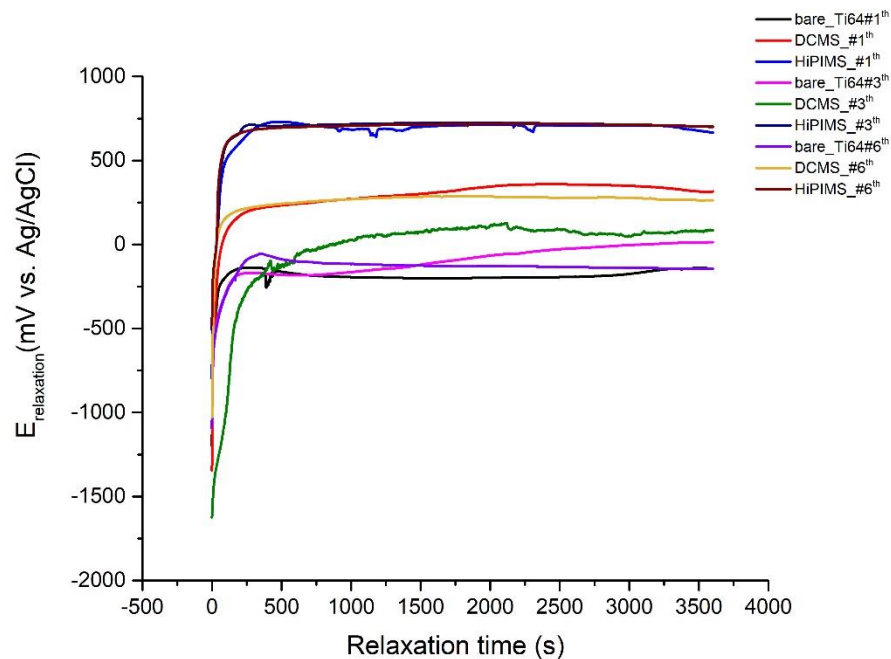
เมื่อพิจารณาชิ้นงานที่เคลือบผิว TiN ถึงแม้ว่าการเคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค HiPIMS มีโครงสร้างเป็นอควิแอกซ์ ซึ่งมีความหนาแน่นมากกว่าโครงสร้างคอลัมน์ที่ได้จากการเคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS แต่การใช้เวลาในการเคลือบผิว 25 นาที ของทั้งสองเทคนิคสามารถสร้างชั้นเคลือบที่หนาพอในการป้องกันการกัดกร่อน จึงทำให้ผลการทดสอบ potentiodynamic polarization ของการเคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS มีอัตราการกัดกร่อนที่ใกล้เคียงกัน ความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนจึงใกล้เคียงกัน

ค่าอัตราการกัดกร่อนที่น้อยกว่า 0.02 mm/year ถือว่าเป็นค่าที่อยู่ในเกณฑ์ที่ดี [61] และทุกชิ้นงานมีค่าอัตราการกัดกร่อนที่น้อยกว่า 0.02 mm/year จึงพิจารณาได้ว่าชิ้นงานทุกชิ้นรวมทั้งชิ้นงานที่เคลือบผิวและไม่เคลือบผิวเกิดอัตราการกัดกร่อนที่น้อยมากหรือมีความต้านทานการกัดกร่อนที่สูงมาก

เนื่องจากผลการทดสอบการกัดกร่อนด้วยวิธี EIS หลังจากแช่ชิ้นงานในสารละลายเป็นเวลา 28 วัน และผลการทดสอบ Potentiodynamic polarization ภายใต้สารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ พบว่าชิ้นงานทุกชิ้นมีความต้านทานการกัดกร่อนที่สูงมาก และค่าตัวแปรมีความใกล้เคียงกันมาก ยังไม่แสดงการพังของชิ้นงาน ทำให้ยากต่อการวิเคราะห์สมบัติการกัดกร่อนได้อย่างชัดเจน จึงปรับวิธีการทดสอบเป็นการทดสอบแบบ Accelerated Cyclic Electrochemical Technique (ACET) โดยเพิ่มกระบวนการ Cathodic polarization เข้ามาในการทดสอบ EIS เพื่อกระตุ้นให้เกิดการเหนี่ยวนำให้เกิดการเร่งการเสื่อมสภาพของการยึดติดชั้นเคลือบและผิวชิ้นงาน จึงสามารถพิจารณาสมบัติความต้านทานการกัดกร่อนของชิ้นงานได้ชัดเจนยิ่งขึ้น

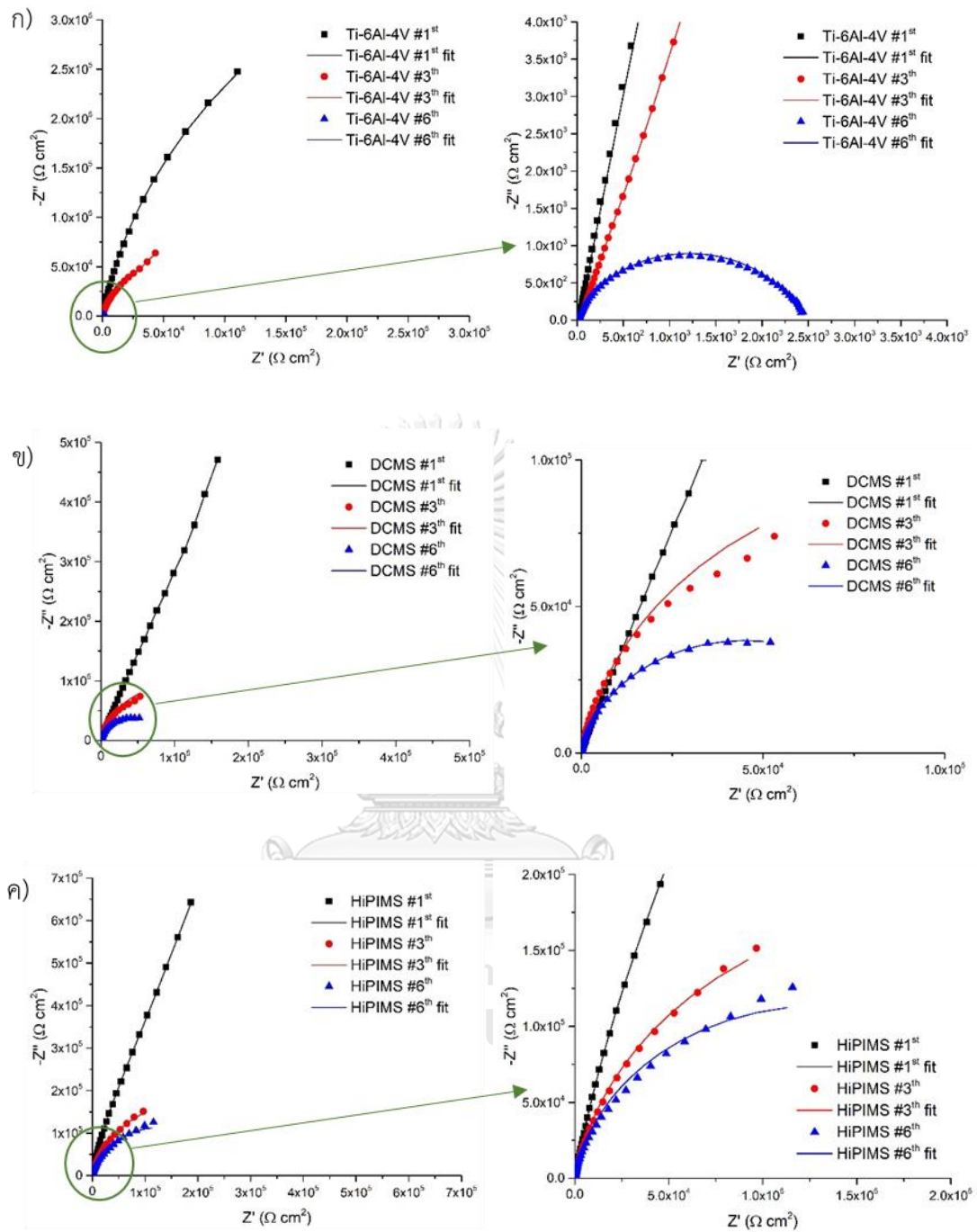


4.6.2.3 Accelerated cyclic electrochemical technique (ACET)

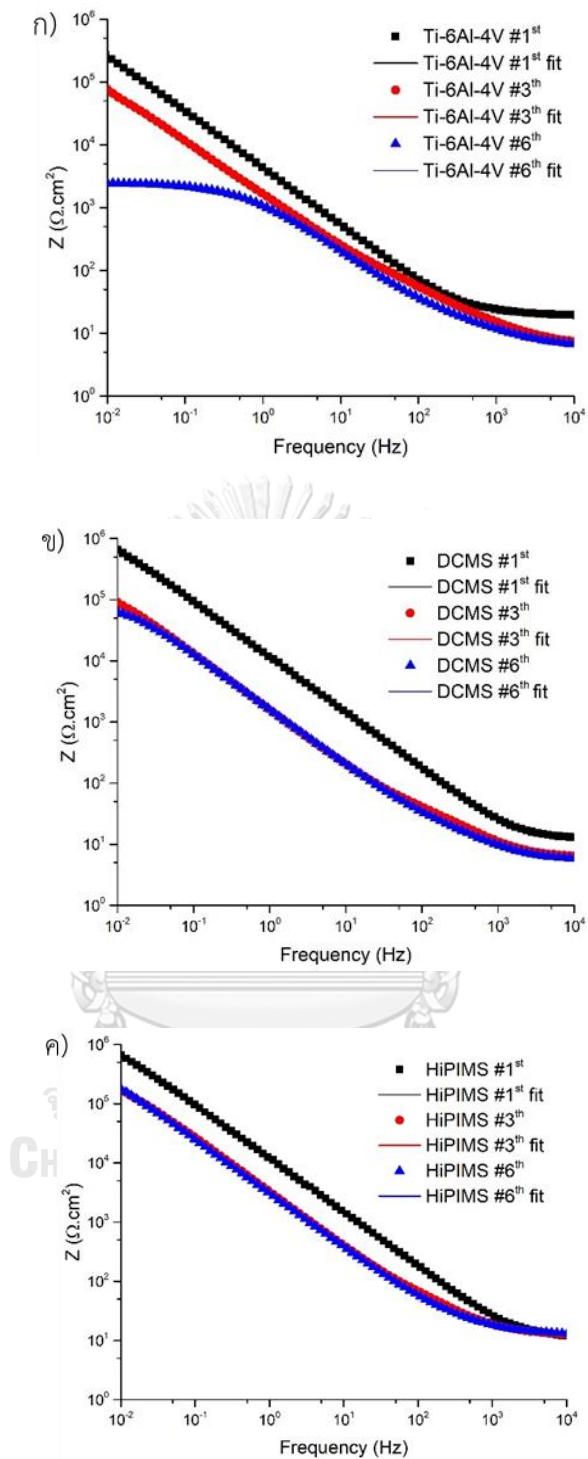


รูปที่ 4.27 วิวัฒนาการของศักย์ไฟฟ้าเทียบกับเวลาในการทดสอบหลังจากผ่านกระบวนการ cathodic polarization รอบที่ 1, 3 และ 6 สำหรับทุกชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิว และชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN เป็นเวลา 25 นาที

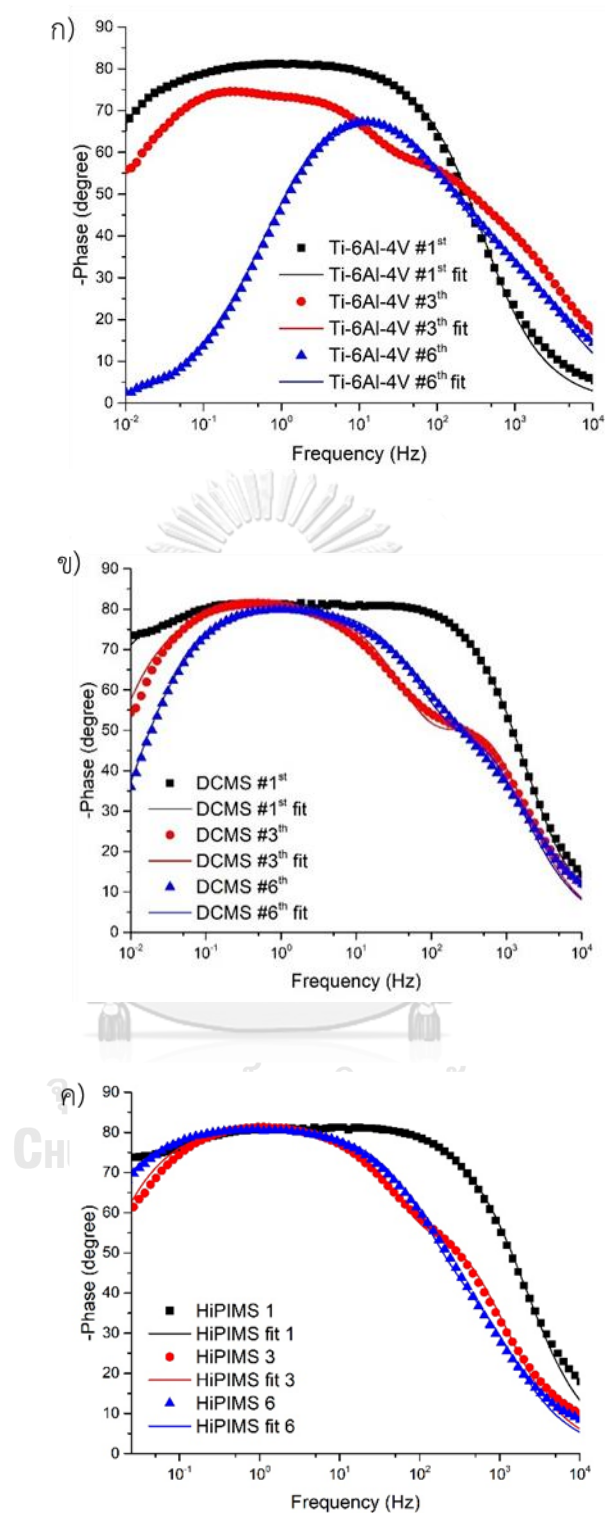
รูปที่ 4.27 แสดงวิวัฒนาการของศักย์ไฟฟ้าเทียบกับเวลาในการทดสอบหลังจากผ่านกระบวนการ cathodic polarization รอบที่ 1 3 และ 6 สำหรับทุกชิ้นงาน (การทดสอบรอบที่ 1-6 ของทุกชิ้นงานแสดงในภาคผนวก) ค่าศักย์ไฟฟ้าของชิ้นงานแบ่งเป็น 2 ช่วง ช่วงแรกเป็นช่วงสั้นๆ บริเวณความชันกราฟสูงขึ้นและยังไม่คงที่ ซึ่งช่วงนี้ตอบสนองต่อการหยุดผลิตก๊าซไฮโดรเจน (H_2) จากกระบวนการ cathodic polarization ส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว ช่วงที่สองเป็นช่วงที่ ศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้นกว่าช่วงแรกและความชันกราฟเริ่มคงที่จากการสร้าง double layer ใหม่ที่บริเวณ interface ของชิ้นงาน ชิ้นงานเข้าสู่สภาวะสมดุลใหม่อีกครั้งหลังจากผ่านกระบวนการ cathodic polarization ชิ้นงานที่เคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค HiPIMS แสดงค่าศักย์ไฟฟ้าที่สูงที่สุดในทุกรอบ การทดสอบ เกิดการเสื่อมสภาพของชั้นเคลือบน้อยที่สุด และค่าศักย์ไฟฟ้าที่รองลงมาคือชิ้นงานที่เคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS และ Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิวเกิดการเสื่อมสภาพมากตามลำดับ



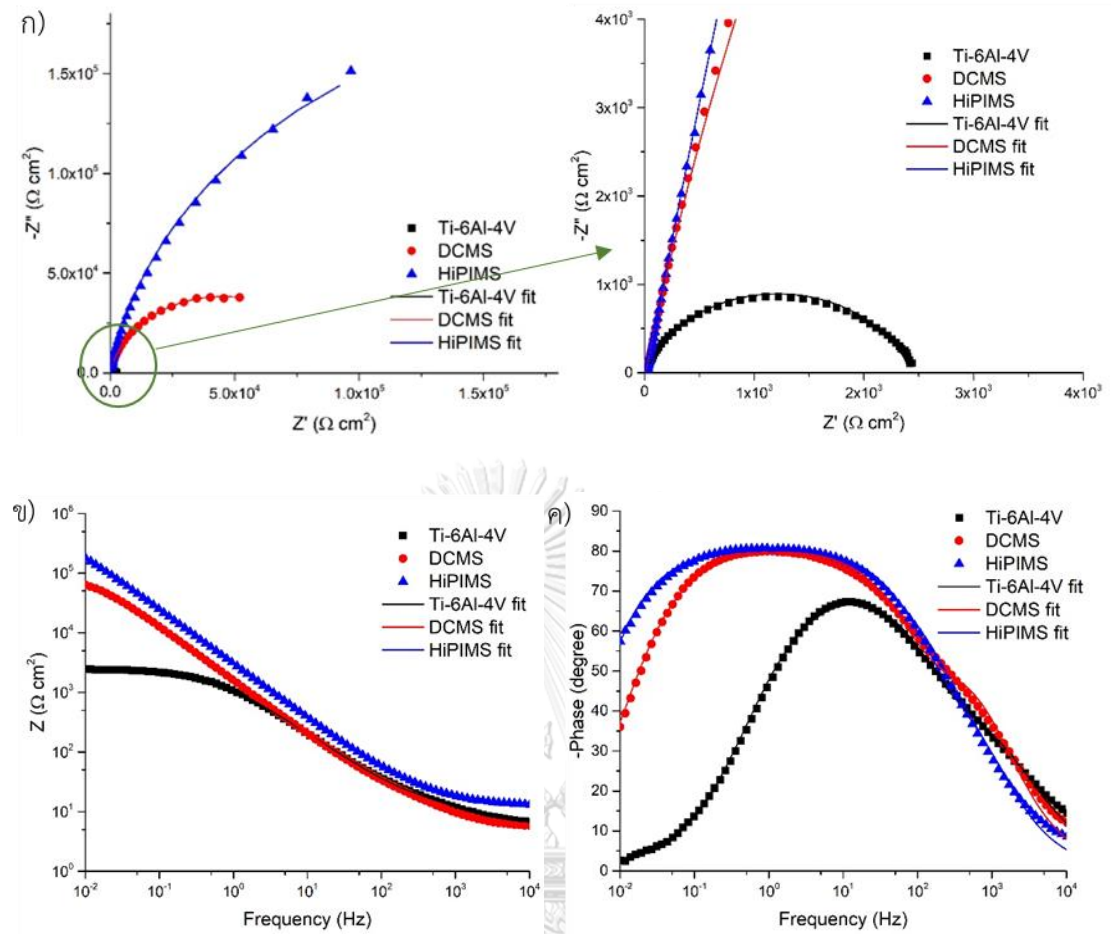
รูปที่ 4.28 กราฟ Nyquist หลังการทดสอบ ACET รอบที่ 1, 3 และ 6 สำหรับ ก) ชั้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิว ข) ชั้นงานที่เคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS และ ค) ชั้นงานที่เคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS



รูปที่ 4.29 กราฟ Bode modulus หลังการทดสอบ ACET รอบที่ 1, 3 และ 6 สำหรับ ก) ชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิว ข) ชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS และ ค) ชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS



รูปที่ 4.30 กราฟ Bode phase หลังการทดสอบ ACET รอบที่ 1, 3 และ 6 สำหรับ ก) ชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิว ข) ชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS และ ค) ชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS



รูปที่ 4.31 ก) กราฟ Nyquist ข) กราฟ Bode modulus และ ค) กราฟ Bode phase หลังการทดสอบ ACET รอบที่ 6 สำหรับทุกชิ้นงาน

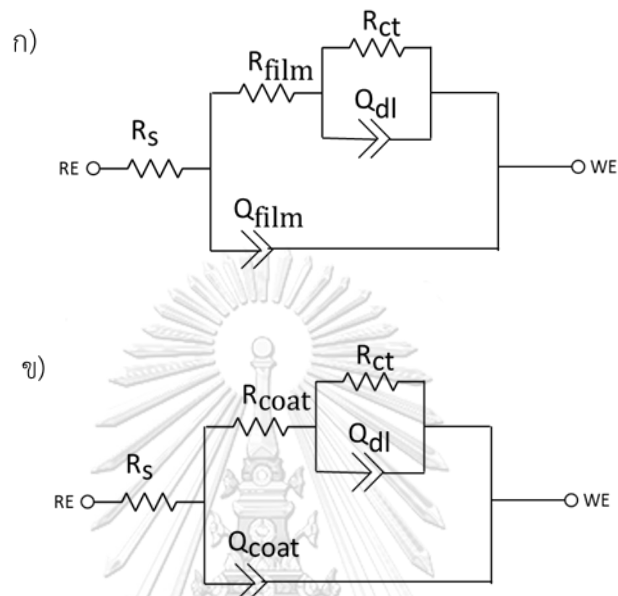
ความกว้างของกราฟครึ่งวงกลม ค่าอิมพีแดนซ์มอดูลัสและความต่างเฟสที่ลดลงของทุกชิ้นงานหลังรอบการทดสอบ ACET เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.28 – 4.30 ในการทดสอบ EIS หลังจากผ่านกระบวนการ cathodic polarization ในรอบที่ 6 ของการทดสอบ ACET ดังแสดงในรูปที่ 4.31ก) พบว่าชิ้นงานที่เคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค HiPIMS มีความกว้างของครึ่งวงกลมในกราฟ Nyquist สูงที่สุดอย่างเห็นได้ชัด กราฟมีลักษณะครึ่งวงกลมที่ไม่เต็มครึ่งวงและกราฟในการทดสอบรอบที่ 6 ใกล้เคียงกับการทดสอบรอบที่ 3 ดังแสดงในรูปที่ 4.28ค) แสดงถึงชิ้นงานยังสามารถหน่วงการกัดกร่อนได้ดีและมีความต้านทานการกัดกร่อนสูง ความกว้างของครึ่งวงกลมรองลงมาได้แก่ชิ้นงานที่เคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS และชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิวแสดงกราฟครึ่งวงกลมที่ชัดเจนและเล็กที่สุด ซึ่งกราฟในรอบที่ 6 แตกต่างจากการทดสอบในรอบที่ 1 และ 3 อย่างชัดเจน แสดงถึงความต้านทานการกัดกร่อนที่ลดลงอย่างมาก

อิมพีแดนซ์มอดูลัสในการทดสอบรอบที่ 6 พบว่าชิ้นงานที่เคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค HiPIMS มีค่าสูงสุดและกราฟบริเวณความถี่ต่ำ (ด้านซ้ายมือของกราฟ) ยังคงมีลักษณะเป็นเส้นตรง ดังแสดงในรูปที่ 4.31ข) กราฟในการทดสอบรอบที่ 6 ใกล้เคียงกับการทดสอบรอบที่ 3 ดังแสดงในรูปที่ 4.29ค) แสดงถึงความสามารถในการเป็นตัวเก็บประจุที่ดีเยี่ยม ชิ้นงานยังคงรักษาสภาพได้ดีแม้ผ่านการทดสอบในรอบที่ 6 อิมพีแดนซ์มอดูลัสในรอบที่ 6 ของชิ้นงานที่เคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS และชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิวมีค่าน้อยลงมาตามลำดับ และกราฟบริเวณความถี่ต่ำของทั้งสองชิ้นงานเกิดการโค้งและความชันกราฟเป็นค่าคงที่ กราฟเปลี่ยนมาขนานกับแกน x แสดงถึงพฤติกรรมของความเป็นตัวเก็บประจุที่ลดลงกลายมาเป็นพฤติกรรมของตัวต้านทานแทนความสามารถในการหน่วงการกักถ่วงบริเวณผิวชิ้นงานลดลงมาก ความต้านทานการกักถ่วงของชิ้นงานจึงลดลง โดยชิ้นงานที่เคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS เกิดการโค้งของกราฟที่ความถี่ประมาณ 0.02 เฮิร์ต ส่วนชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิวเกิดการโค้งของกราฟที่ความถี่ประมาณ 1 เฮิร์ต บริเวณความถี่ที่เกิดการโค้งของกราฟยิ่งสูง บ่งบอกถึงความต้านทานการกักถ่วงที่ต่ำ ค่ามอดูลัสของชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิวในรอบที่ 6 มีค่าต่ำกว่ารอบที่ 1 และ 3 อย่างชัดเจน

รูปที่ 4.31ค) แสดงความต่างเฟสในการทดสอบรอบที่ 6 พบว่าชิ้นงานที่เคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค HiPIMS และเทคนิค DCMS แสดงความต่างเฟสที่ใกล้เคียงกันประมาณ -80° เป็นค่าที่สูงกว่าชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิวที่มีความต่างเฟสประมาณ -70° อย่างชัดเจน แต่ชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS มีช่วงกราฟบริเวณความต่างเฟสสูงที่กว้างที่สุด (ช่วง plateau) หรือครอบคลุมช่วงความถี่มากที่สุด รองลงมาคือชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS และชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิวมีความกว้างที่แคบที่สุดอย่างชัดเจน ชิ้นงานที่ความต่างเฟสที่มีค่าเข้าใกล้ -90° แสดงถึงความเป็นตัวเก็บประจุที่ใกล้เคียงกับตัวเก็บประจุในทางอุดมคติ ความกว้างของกราฟบริเวณความต่างเฟสสูงที่กว้างแสดงถึงการคงสภาพความเป็นตัวเก็บประจุของชิ้นงานได้ดี มีความสามารถในการหน่วงการซึมผ่านของสารละลายเข้าไปข้างในชิ้นงานได้ดี จึงสามารถต้านการกักถ่วงภายในชิ้นงานได้ดีกว่าชิ้นงานที่ความต่างเฟสต่ำและช่วง plateau แคบ ชิ้นงานที่เคลือบผิว TiN ทั้งสองเทคนิคจึงมีความสามารถในการหน่วงการกักถ่วงที่ดีกว่าชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิว ข้อมูลจากกราฟ Nyquist และ Bode สามารถวิเคราะห์ได้ว่าชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS ชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS และชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิวเกิดการเสื่อมสภาพน้อยที่สุดหรือมีความต้านทานการกักถ่วงมากที่สุด ตามลำดับ

สามารถวิเคราะห์พฤติกรรมการกักถ่วงของชิ้นงานทุกชิ้นหลังจากผ่านกระบวนการ cathodic polarization ในรอบที่ 6 ของการทดสอบ ACET ได้จากวงจรไฟฟ้า $[R((R(RQ))Q)]$

สำหรับชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิว ดังแสดงในรูปที่ 4.32ก) และวงจรไฟฟ้า $[R([R(RQ)]Q)]$ สำหรับชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN ดังแสดงในรูปที่ 4.32ข) โดยค่าตัวแปรจากวงจรแสดงในตารางที่ 4.10



รูปที่ 4.32 วงจรไฟฟ้า ก) $[R(RQ)]$ สำหรับชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิว ข) $[R([R(RQ)]Q)]$ สำหรับชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN สำหรับการทดสอบ ACET

ตารางที่ 4.10 ตัวแปรจากการ fitting วงจรไฟฟ้าของชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิวและชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิวเป็นเวลา 25 นาที หลังผ่านการทดสอบ ACET รอบที่ 1 ถึง 6

| รอบการทดสอบ | เวลาในการเคลือบ (นาที) | ชิ้นงาน | OCP (mV) | R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | $R_{\text{coat}}/R_{\text{film}}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | $Q_{\text{coat}}/Q_{\text{film}}$ | | R_{ct} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) | Y_o (μMho) | Q_{dl} (μMho) | n |
|-------------|------------------------|-----------|----------|--------------------------------------|--|-----------------------------------|------|--|---------------------------|-------------------------------------|------|
| | | | | | | Y_o (μMho) | n | | | | |
| 1 | 25 | Ti-6Al-4V | -150 | 6.50 | 110 | 69.50 | 0.80 | 332 | 46.40 | | 0.84 |
| | | DCMS | 610 | 6.82 | 150 | 53.80 | 0.89 | 346 | 45.80 | | 0.95 |
| | | HiPIMS | 670 | 14.7 | 373 | 31.10 | 0.90 | 644 | 11.80 | | 0.97 |
| 2 | 25 | Ti-6Al-4V | -20 | 6.91 | 105 | 69.40 | 0.81 | 303 | 54.30 | | 0.87 |
| | | DCMS | 620 | 6.41 | 110 | 60.10 | 0.87 | 330 | 52.20 | | 0.93 |
| | | HiPIMS | 660 | 13.00 | 154 | 32.80 | 0.90 | 445 | 16.30 | | 0.96 |
| 3 | 25 | Ti-6Al-4V | 10 | 6.86 | 100 | 72.80 | 0.86 | 200 | 65.40 | | 0.82 |
| | | DCMS | 590 | 6.30 | 102 | 50.80 | 0.90 | 220 | 64.90 | | 0.92 |
| | | HiPIMS | 700 | 12.7 | 140 | 37.60 | 0.89 | 413 | 18.00 | | 0.96 |

ตารางที่ 4.10 ตัวแปรจากการ fitting วงจรไฟฟ้าของชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ได้เคลือบผิวและชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิวเป็นเวลา 25 นาที หลังผ่านการทดสอบ ACET รอบที่ 1 ถึง 6 (ต่อ)

| รอบการทดสอบ | เวลาในการเคลือบ (นาที) | ชิ้นงาน | OCP (mV) | R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | $R_{\text{coat}}/R_{\text{film}}$ | | $Q_{\text{coat}}/Q_{\text{film}}$ | | R_{ct} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) | Y_o (μMho) | | n | Q_{dl} |
|-------------|------------------------|-----------|----------|--------------------------------------|--|---------------------------|-----------------------------------|---------------------------|--|---------------------------|--|-----|-----------------|
| | | | | | $R_{\text{coat}}/R_{\text{film}}$ ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) | Y_o (μMho) | n | Y_o (μMho) | | n | | | |
| 4 | 25 | Ti-6Al-4V | -40 | 6.92 | 90 | 74.90 | 0.82 | 168 | 65.70 | 0.86 | | | |
| | | DCMS | 590 | 6.11 | 90 | 62.00 | 0.89 | 150 | 64.70 | 0.91 | | | |
| | | HiPIMS | 6 | 14.5 | 132 | 38.50 | 0.89 | 255 | 19.30 | 0.94 | | | |
| 5 | 25 | Ti-6Al-4V | -140 | 6.37 | 46 | 100.00 | 0.79 | 21.1 | 80.00 | 0.86 | | | |
| | | DCMS | 580 | 6.01 | 60 | 61.50 | 0.88 | 118 | 66.10 | 0.92 | | | |
| | | HiPIMS | 690 | 12.70 | 95 | 39.50 | 0.89 | 184 | 22.30 | 0.92 | | | |
| 6 | 25 | Ti-6Al-4V | -150 | 5.96 | 34 | 124.00 | 0.78 | 2.4 | 80.00 | 0.90 | | | |
| | | DCMS | 560 | 5.69 | 45 | 69.00 | 0.88 | 90 | 68.30 | 0.92 | | | |
| | | HiPIMS | 700 | 13.20 | 69 | 40.00 | 0.89 | 162 | 23.20 | 0.92 | | | |

พิจารณาชั้นแรกหรือชั้นนอกสุด ค่า Q ลดลงอย่างมากจากค่า Y_0 ที่เพิ่มขึ้นอย่างมากของทุกชิ้นงานหลังจากผ่านกระบวนการ cathodic polarization โดยเฉพาะการทดสอบรอบที่ 6 แสดงถึงชิ้นงานมีความสามารถในการหน่วงการผ่านของสารละลายบริเวณ interface ระหว่างชั้นเคลือบ TiN และสารละลายที่ต่ำลง และค่า R_{coat} ที่ต่ำลงอย่างมากของทุกชิ้นงาน จากการผลิต H_2 ในระหว่าง cathodic polarization การผลิต H_2 และ OH^- ในกระบวนการ cathodic polarization ส่งผลให้เกิดการเสื่อมสภาพของชั้นเคลือบ เนื่องจากในระหว่างกระบวนการ cathodic polarization มีการสร้างโพรงอากาศเกิดขึ้นที่ชั้นเคลือบจาก H_2 [15] สารละลายสามารถซึมผ่านข้อบกพร่องของชั้นเคลือบเข้ามาที่ interface ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V ได้ง่าย ซึ่งเป็นสาเหตุของการเสื่อมสภาพของชั้นเคลือบ [10] อย่างไรก็ตามการเคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS ยังคงมีค่า Q_{coat} และ R_{coat} ที่สูงกว่าเทคนิค DCMS จากการที่โครงสร้างชั้นเคลือบที่มีลักษณะอควิแอกซ์ที่หนาแน่นจากเทคนิค HiPIMS ทิศทางการไหลของสารละลายเป็นไปในลักษณะซิกแซกหรือเรียกว่า tortuous path ทำให้สารละลายซึมผ่านชั้นเคลือบเข้าไปที่ผิวชิ้นงาน Ti-6Al-4V ยากกว่าโครงสร้างชั้นเคลือบที่มีลักษณะคอลัมน์าร์จากเทคนิค DCMS สารละลายสามารถไหลผ่านโครงสร้างได้ง่าย สำหรับชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิว เมื่อผ่านกระบวนการ ACET ไปเรื่อยๆ ส่งผลให้เกิดชั้นฟิล์มบางของ TiO_2 ขึ้นในระหว่างกระบวนการ potential relaxation เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เช่นเดียวกับในหัวข้อที่ 4.6.2.1 แต่เนื่องจากความหนาชั้น TiO_2 ที่เกิดขึ้นใหม่บางมากและปกคลุมผิวชิ้นงานได้ไม่ทั่วถึง เมื่อเกิดการเร่งการเสื่อมสภาพของชิ้นงานจึงส่งผลให้ชั้น TiO_2 ไม่สามารถทนต่อการกัดกร่อนของสารละลายได้ Q_{film} จึงมีค่าต่ำกว่าชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิวจากค่า Y_0 ที่สูง และค่า n ที่ต่ำกว่า สารละลายสามารถผ่านเข้าไปยังชิ้นงาน Ti-6Al-4V ได้ง่าย R_{film} จึงมีค่าต่ำกว่าชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว

หลังจากสารละลายสามารถซึมผ่านเข้ามายังบริเวณ interface ระหว่างชั้นเคลือบ TiN หรือ TiO_2 และผิวชิ้นงาน Ti-6Al-4V ในการทดสอบรอบที่ 6 Q_{dl} ของชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS มีค่าสูงที่สุด ส่วนชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS มีค่าสูงกว่าชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิว ค่า R_{ct} ที่สูงที่สุดเป็นของชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS ซึ่งเป็นค่าที่สูงกว่าชิ้นงานอื่นอย่างชัดเจน สอดคล้องกับกราฟ Nyquist และ Bode ดังแสดงในรูปที่ 4.26 ค่า R_{ct} รองลงมาคือชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS และชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิว ตามลำดับ การที่สารละลายสามารถซึมผ่านชั้นเคลือบเข้าไปถึงบริเวณ interface ของผิวชิ้นงานได้สูง ส่งผลให้การยึดติดของชั้นเคลือบกับชิ้นงานต่ำและมีแนวโน้มที่จะเกิดการกัดกร่อนได้มาก เนื่องจากความสามารถในการต้านทานการซึมผ่านของสารละลายเข้ามากัดกร่อนที่ผิวชิ้นงาน Ti-6Al-4V ของชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS สูงที่สุดจากโครงสร้างของชั้นเคลือบอควิแอกซ์และนอกจากนี้เทคนิค HiPIMS ยังมีความสมบัติการยึดติดที่ดี ทำให้สามารถต้านทานการกัดกร่อนได้ดีที่สุด

จากข้อมูลในกราฟ Nyquist กราฟ Bode และค่าตัวแปรในวงจรไฟฟ้าแสดงให้เห็นว่าชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS แสดงประสิทธิภาพของชิ้นงานที่ดีที่สุด อิมพีแดนซ์เกิดการเปลี่ยนแปลงน้อยที่สุดเมื่อผ่านกระบวนการ cathodic polarization รอบที่ 6 ในการทดสอบ ACET แสดงถึงความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนหรือต้านทานการเสื่อมสภาพของชิ้นงานได้ดีที่สุด ความต้านทานการกัดกร่อนรองลงมาคือชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS และชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิว มีความต้านทานการกัดกร่อนต่ำที่สุด



บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง

การเคลือบผิวไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) ลงบน Ti-6Al-4V โดยขึ้นรูปด้วยการพิมพ์สามมิติที่ผ่านกระบวนการเคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS และเทคนิค HiPIMS ด้วยเวลาในการเคลือบผิวที่แตกต่างกัน ได้แก่ 5 10 และ 25 นาที สามารถสรุปผลได้ดังนี้

1. เวลาในกระบวนการเคลือบผิวที่นานขึ้นทั้งเทคนิค DCMS และ HiPIMS ส่งผลให้ความหนาของชั้นเคลือบ TiN เพิ่มมากขึ้นและแสดงทิศทางการโตของชั้นเคลือบที่ชัดเจนมากขึ้น โดยเฉพาะเวลาในการเคลือบผิว 25 นาที
2. ความต้านทานการกัดกร่อนสูงขึ้นตามเวลาในกระบวนการเคลือบผิวที่นานขึ้นทั้งเทคนิค DCMS และ HiPIMS โดยการใช้เวลาในการเคลือบผิว 5 และ 10 นาที สามารถอธิบายพฤติกรรมการกัดกร่อนได้ด้วยวงจรไฟฟ้า $[R(R(RQ))Q]$ ซึ่งแสดงลักษณะ two time constant เนื่องจากความหนาชั้นเคลือบที่บางมาก สารละลายสามารถซึมผ่านชั้นเคลือบเข้าไปกัดกร่อนที่ผิวชิ้นงานได้ ส่วนชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิวและชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว 25 นาที สามารถอธิบายพฤติกรรมการกัดกร่อนได้ด้วยวงจรไฟฟ้า $[R(RQ)]$ ซึ่งแสดงลักษณะ one time constant เนื่องจากเวลาในการเคลือบผิวที่นานขึ้น ส่งผลให้ความหนาชั้นเคลือบเพิ่มขึ้นและ R_{coat} สูงขึ้น การใช้เวลาในการเคลือบผิว 25 นาที จึงมีชั้นเคลือบที่หนาพอที่จะต้านทานการซึมผ่านของสารละลายเข้ามากัดกร่อนที่ชิ้นงาน Ti-6Al-4V ได้ดีกว่าเวลาในการเคลือบ 5 และ 10 นาทีที่มีชั้นเคลือบบางกว่ามาก และการใช้เวลาในการเคลือบผิว 25 นาที มีอัตราการกัดกร่อนที่ต่ำกว่า 0.02 mm/year มาก จึงพิจารณาได้ว่าเกิดอัตราการกัดกร่อนที่น้อยมากหรือมีความต้านทานการกัดกร่อนที่ดีเยี่ยม ดังนั้นการเคลือบผิวโดยใช้เวลาที่น้อยเกินไปคือ 5 และ 10 นาที ไม่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการต้านทานการกัดกร่อนได้อย่างชัดเจน ในงานวิจัยนี้การใช้เวลาเคลือบผิว 25 นาที สามารถสร้างชั้นเคลือบที่หนาพอในการต้านทานการกัดกร่อนได้ดีเยี่ยมทั้งสองเทคนิคการเคลือบ
3. การเคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS แสดงทิศทางการโตของชั้นเคลือบที่สูงสุดในทิศทางเดียวจากค่า TC สูงสุดที่ระนาบ (111) สอดคล้องกับโครงสร้างคอลัมน์ ส่วนเทคนิค HiPIMS มีค่า TC ที่ใกล้เคียงกันในแต่ละระนาบแสดงถึงทิศทางการโตของโครงสร้างชั้นเคลือบที่ใกล้เคียงกันในแต่ละระนาบ สอดคล้องกับโครงสร้างโครงสร้างอิกวิแอกซ์ นอกจากนี้เทคนิค HiPIMS ยังทำให้เกิดความเค้นตกค้างแบบแรงอัดที่ผิวชั้นเคลือบ TiN ส่งผลให้ค่า Lattice parameter น้อยกว่าเทคนิค DCMS ทำให้ HiPIMS มีโครงสร้างผลึก

ที่หนาแน่นกว่าและมีความหยาบผิวที่ต่ำกว่า DCMS อย่างไรก็ตามการเคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS ส่งผลให้ความหนาของชั้นเคลือบ TiN ต่ำกว่าเทคนิค DCMS

4. จากการทดสอบสมบัติการยึดติดด้วยแรงและอัตราเร็วในการทดสอบที่เท่ากันพบว่าชั้นเคลือบจากเทคนิค HiPIMS เกิด tensile cracking น้อยกว่าเทคนิค DCMS อย่างเห็นได้ชัด แสดงถึงเทคนิค HiPIMS มีพฤติกรรมของวัสดุที่มีความเปราะน้อยกว่าเทคนิค DCMS นอกจากนี้ยังมีค่า L_{c1} และ L_{c2} มากกว่าเทคนิค DCMS ดังนั้นการเคลือบผิวด้วยเทคนิค HiPIMS จึงมีสมบัติการยึดติดที่ดีกว่าเทคนิค DCMS
5. ถึงแม้ว่าชั้นเคลือบ TiN จากเทคนิค DCMS หนากว่าชั้นเคลือบจากเทคนิค HiPIMS แต่จากเทคนิค HiPIMS ที่มีโครงสร้างอิควิแอกซ์ที่หนาแน่น สามารถหน่วงการซึมผ่านของสารละลายที่ผ่านชั้นเคลือบเข้ามาได้ดีกว่าโครงสร้างคอลัมน์าร์จากเทคนิค DCMS แม้ว่าทดสอบกัดกร่อนด้วยวิธี Accelerated cyclic electrochemical technique (ACET) ก็ตาม เทคนิค HiPIMS ยังคงมีความสามารถในการยึดติดของชั้นเคลือบและสามารถต้านทานการกัดกร่อนได้ดีเยี่ยมมากที่สุด รองลงมาคือการเคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS และชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิวมีความต้านทานการกัดกร่อนที่ต่ำที่สุด
6. การเคลือบผิวด้วยเทคนิค DCMS จำเป็นต้องมีความหนาของชั้นเคลือบที่หนามากพอเพื่อต้านทานการกัดกร่อน ในขณะที่เทคนิค HiPIMS สามารถต้านทานการกัดกร่อนได้ดีแม้ชั้นเคลือบจะมีความบางกว่า

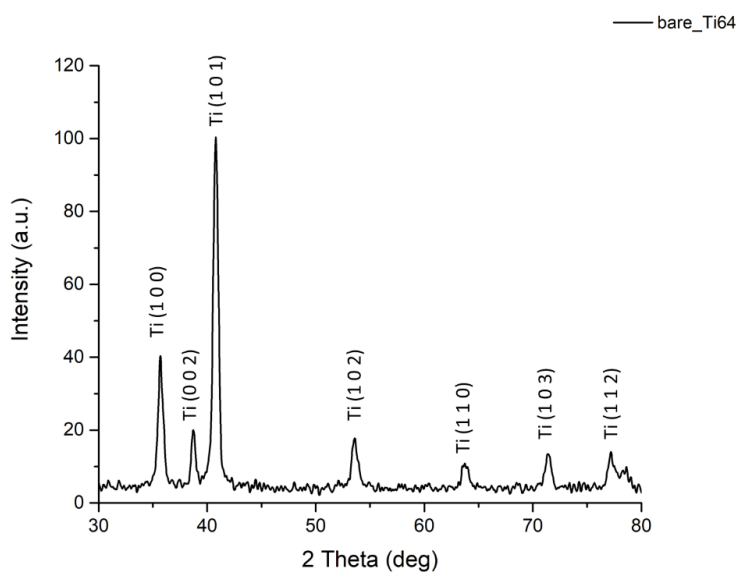


ภาคผนวก ก การเตรียมผิวชิ้นงาน

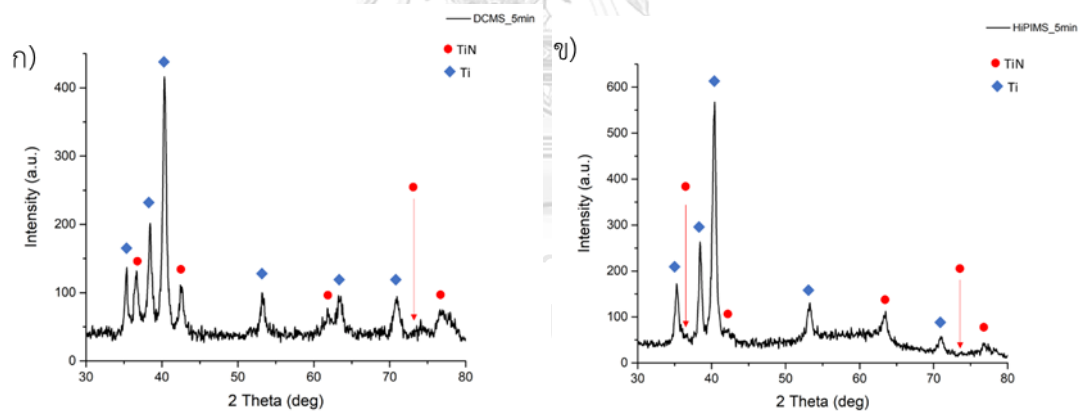
ตารางที่ ก. 1 ชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิวและชิ้นงานเคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS ที่ใช้เวลาในกระบวนการเคลือบ 5 10 และ 25 นาที

| เวลาในการเคลือบ (นาที) | Ti-6Al-4V ไม่เคลือบผิว | เทคนิคการเคลือบ | |
|---------------------------|---|--|---|
| | | DCMS | HiPIMS |
| - |  | | |
| 5 | |  |  |
| 10 | |  |  |
| 25 | |  |  |

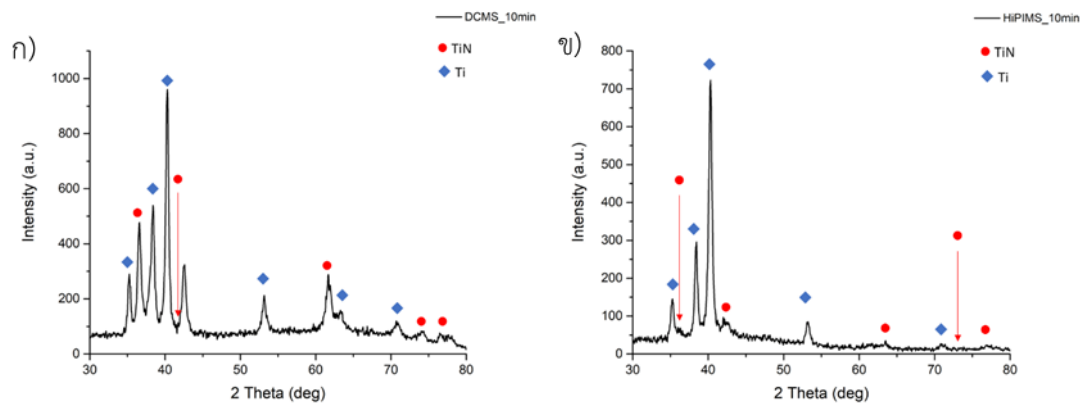
ภาคผนวก ข องค์ประกอบของชิ้นงาน สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางกล



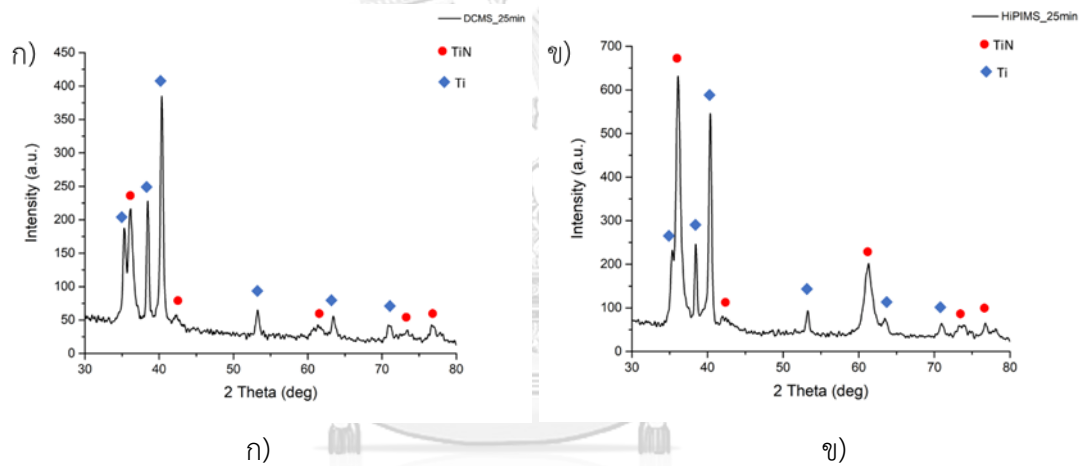
รูปที่ ข. 1 กราฟรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V ขึ้นรูปด้วยการพิมพ์สามมิติที่ไม่ผ่านการเคลือบผิว



รูปที่ ข. 2 กราฟรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN ด้วย ก) เทคนิค DCMS และ ข) เทคนิค HiPIMS เป็นระยะเวลา 5 นาที



รูปที่ ข. 3 กราฟรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN ด้วย ก) เทคนิค DCMS และ ข) เทคนิค HiPIMS เป็นระยะเวลา 10 นาที



รูปที่ ข. 4 กราฟรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิว TiN ด้วย ก) เทคนิค DCMS และ ข) เทคนิค HiPIMS เป็นระยะเวลา 25 นาที

PDF Number: 00-001-1198 View Quality: Deleted

Ti

Titanium

General | Comments | Authors | Additional | Subfiles

| Cell Parameters | | Crystal Data | |
|-----------------|---------------|-------------------|-------|
| Latt.: | Hexagonal | Molecular weight: | 47.90 |
| S.G.: | P63/mmc (194) | Volume [CD]: | 34.48 |
| a: | 2.92 alpha: | Dx: | 4.613 |
| b: | beta: | Dm: | 4.500 |
| c: | 4.67 gamma: | I/ cor: | |
| a/b: | Z: | | 2 |
| c/b: | | | |

| 2 θ | I | h | k | l | Comments |
|------------|-----|---|---|---|-----------------|
| 35.308 | 27 | 1 | 0 | 0 | |
| 38.439 | 20 | 0 | 0 | 2 | |
| 40.416 | 100 | 1 | 0 | 1 | Strongest line. |
| 53.211 | 13 | 1 | 0 | 2 | |
| 63.204 | 13 | 1 | 1 | 0 | |
| 70.795 | 13 | 1 | 0 | 3 | |
| 73.997 | 1 | 2 | 0 | 0 | |
| 76.084 | 11 | 1 | 1 | 2 | |
| 77.549 | 5 | | | | |

9 line(s).

รูปที่ ข. 5 ข้อมูลอ้างอิงรหัส 00-001-1198 สำหรับการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ Ti

PDF Number: 01-087-0631 View Quality: Indexed ICSD Number: 64907

TiN

Titanium Nitride
Also called: titanium(III) nitride, Osbornite, syn

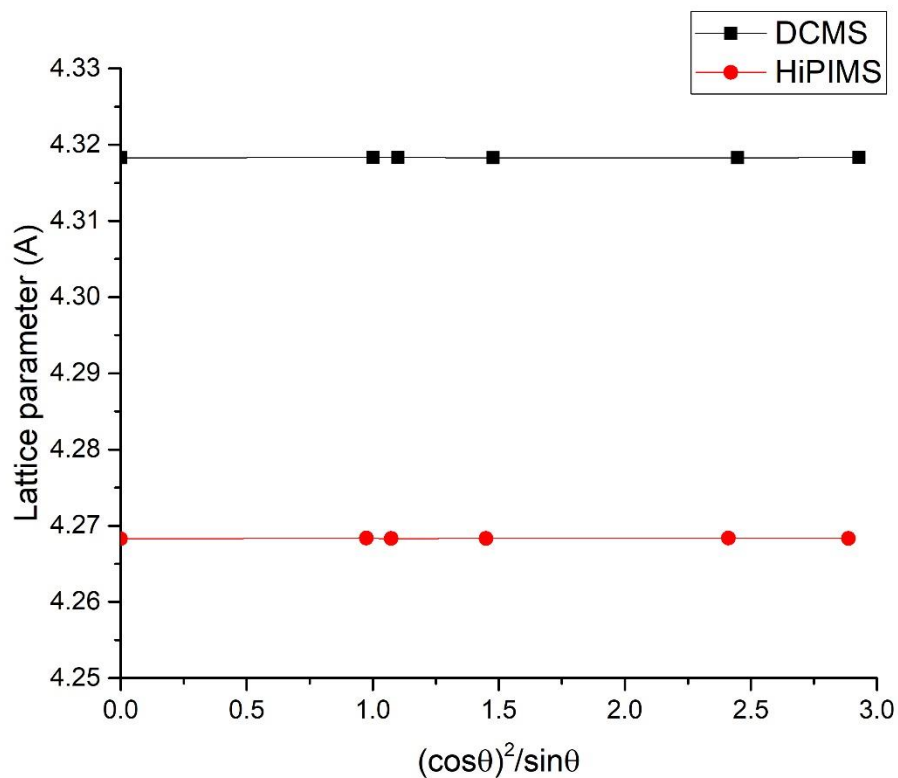
General | Comments | Authors | Additional | Subfiles

| Cell Parameters | | Crystal Data | |
|-----------------|---------------------|-------------------|-------|
| Latt.: | Face-centered cubic | Molecular weight: | 61.91 |
| S.G.: | Fm-3m (225) | Volume [CD]: | 80.62 |
| a: | 4.32 alpha: | Dx: | 5.100 |
| b: | beta: | Dm: | |
| c: | gamma: | I/ cor: | 4.11 |
| a/b: | Z: | | 4 |
| c/b: | | | |

| 2 θ | I | h | k | l | Comments |
|------------|-----|---|---|---|----------------|
| 35.979 | 718 | 1 | 1 | 1 | |
| 41.786 | 999 | 2 | 0 | 0 | Strongest line |
| 60.575 | 455 | 2 | 2 | 0 | |
| 72.511 | 176 | 3 | 1 | 1 | |
| 76.294 | 114 | 2 | 2 | 2 | |
| 90.998 | 45 | 4 | 0 | 0 | |
| 102.016 | 55 | 3 | 3 | 1 | |
| 105.770 | 117 | 4 | 2 | 0 | |
| 121.745 | 93 | 4 | 2 | 2 | |
| 135.800 | 49 | 5 | 1 | 1 | |

10 line(s).

รูปที่ ข. 6 ข้อมูลอ้างอิงรหัส 00-087-0631 สำหรับการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของชั้นเคลือบ TiN



รูปที่ ข. 7 กราฟ Lattice parameter ของชั้นเคลือบ TiN ที่ผ่านการเคลือบด้วยเทคนิค DCMS และ HiPIMS



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ ข. 8 แสดงความเสียหายจากการทดสอบสมบัติการยึดติดของชั้นเคลือบ TiN ด้วยเทคนิค DCMS



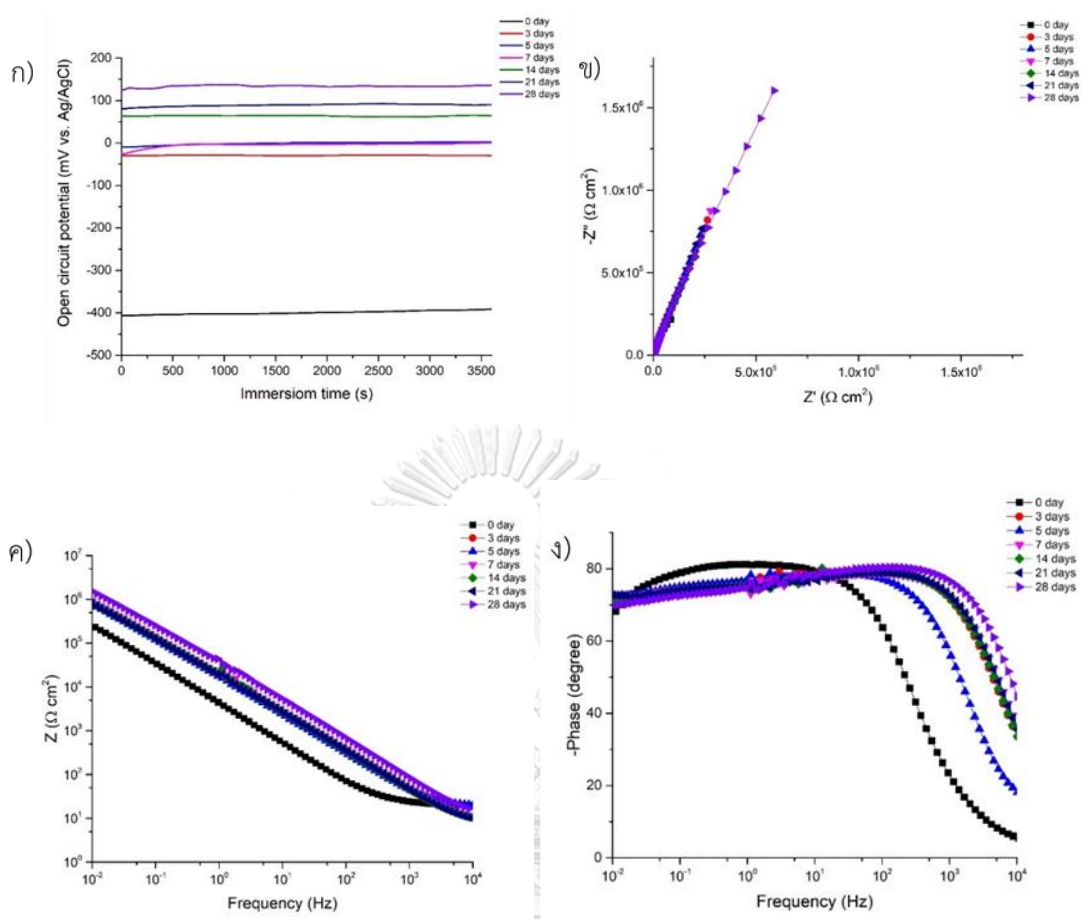
รูปที่ ข. 9 แสดงความเสียหายจากการทดสอบสมบัติการยึดติดของชั้นเคลือบ TiN ด้วยเทคนิค HiPIMS

ตารางที่ ข. 1 ค่า L_{c1} และ L_{c2} จากการทดสอบสมบัติการยึดติดของชั้นเคลือบ TiN ด้วยเทคนิค DCMS และ เทคนิค HiPIMS

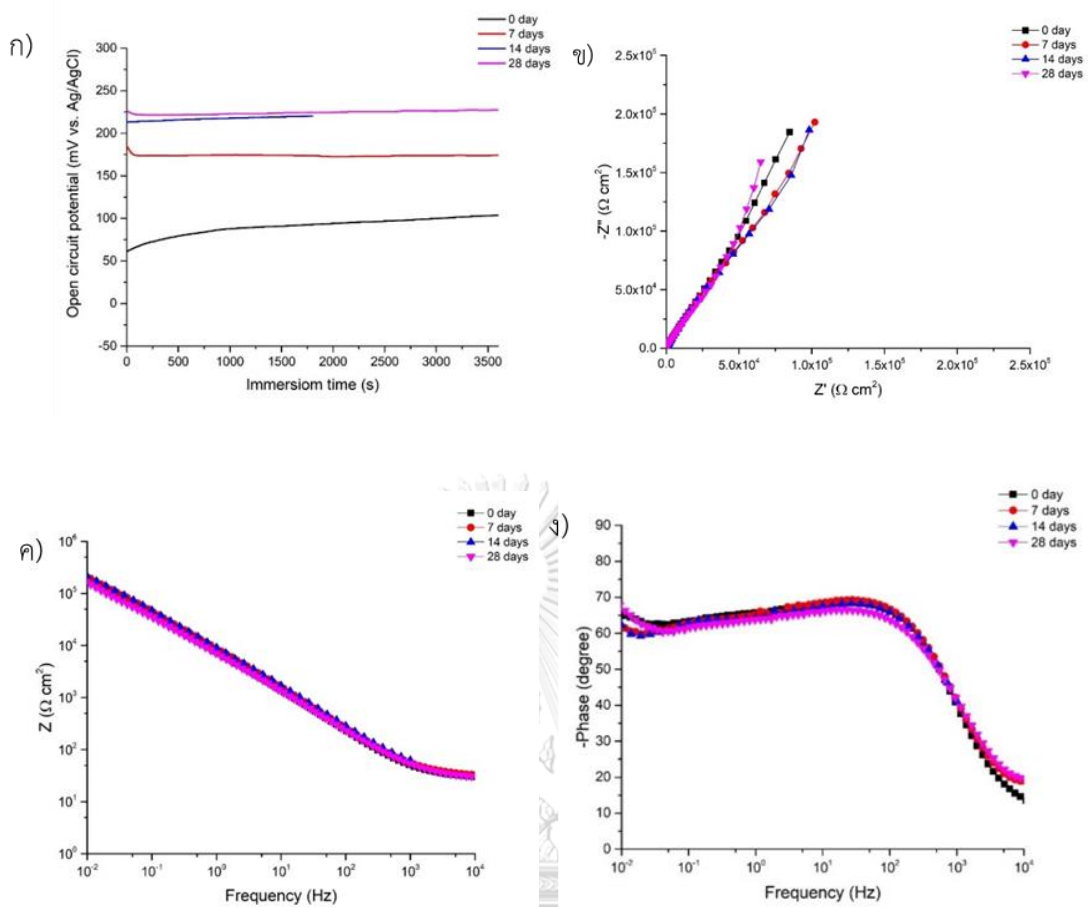
| เทคนิคการเคลือบ | L_{c1} (N) | | | L_{c2} (N) | | |
|-----------------|--------------|------|-----------|--------------|-------|-----------|
| | 1 | 2 | ค่าเฉลี่ย | 1 | 2 | ค่าเฉลี่ย |
| DCMS | 3.60 | 3.80 | 3.70 | 3.70 | 13.65 | 8.70 |
| HiPIMS | 4.60 | 5.80 | 5.20 | 16.35 | 14.40 | 15.40 |



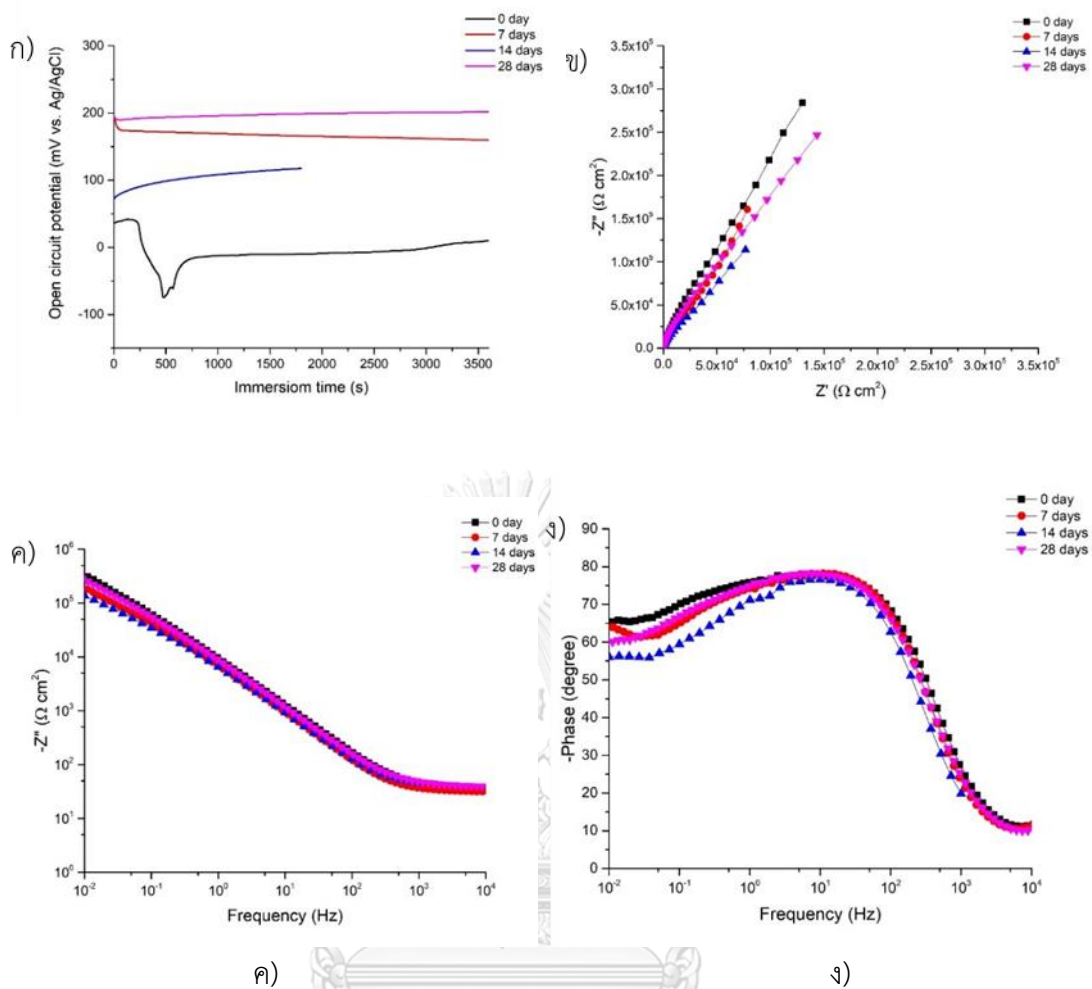
ภาคผนวก ค ผลของสมบัติการกัดกร่อน



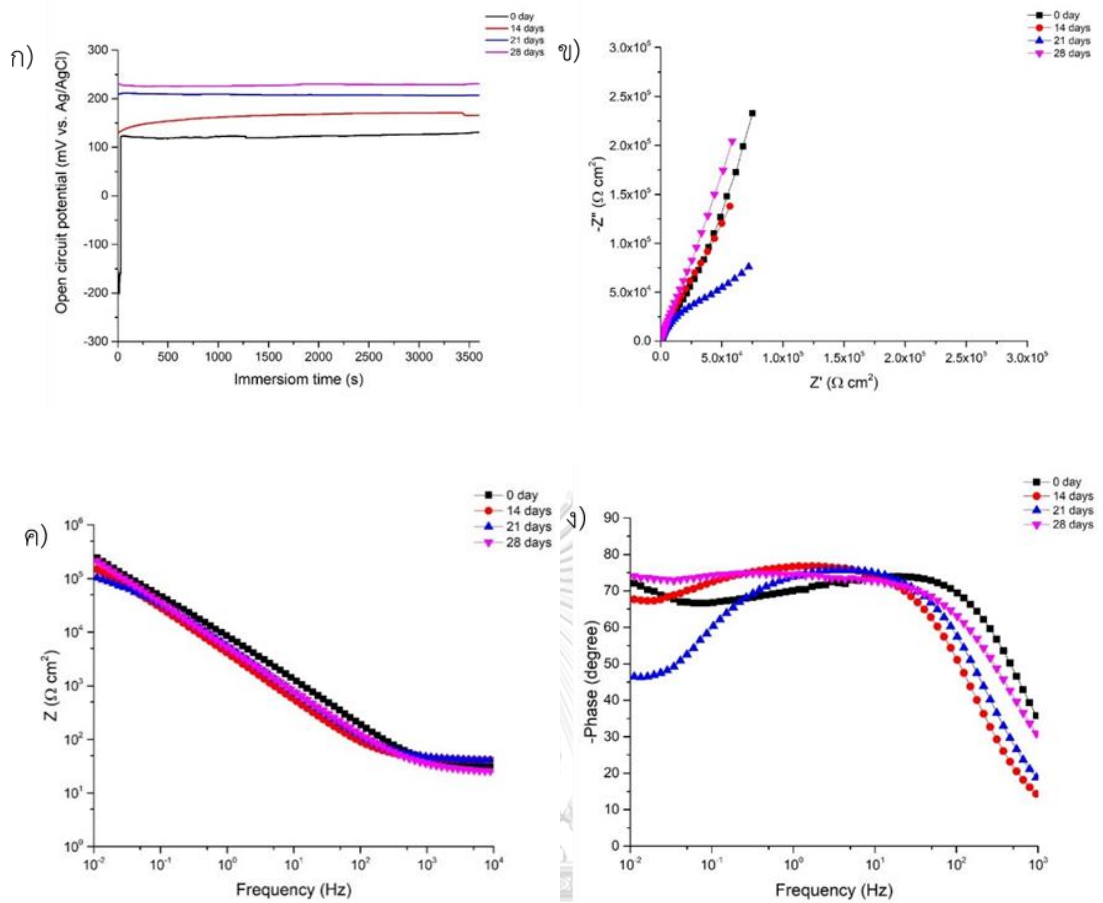
รูปที่ ค. 1 ก) กราฟ OCP ข) กราฟ Nyquist ค) กราฟ Bode modulus และ ง) กราฟ Bode phase ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิว หลังแช่ชิ้นงานในสารละลายเป็นเวลา 0, 3, 5, 7, 14, 21 และ 28 วัน



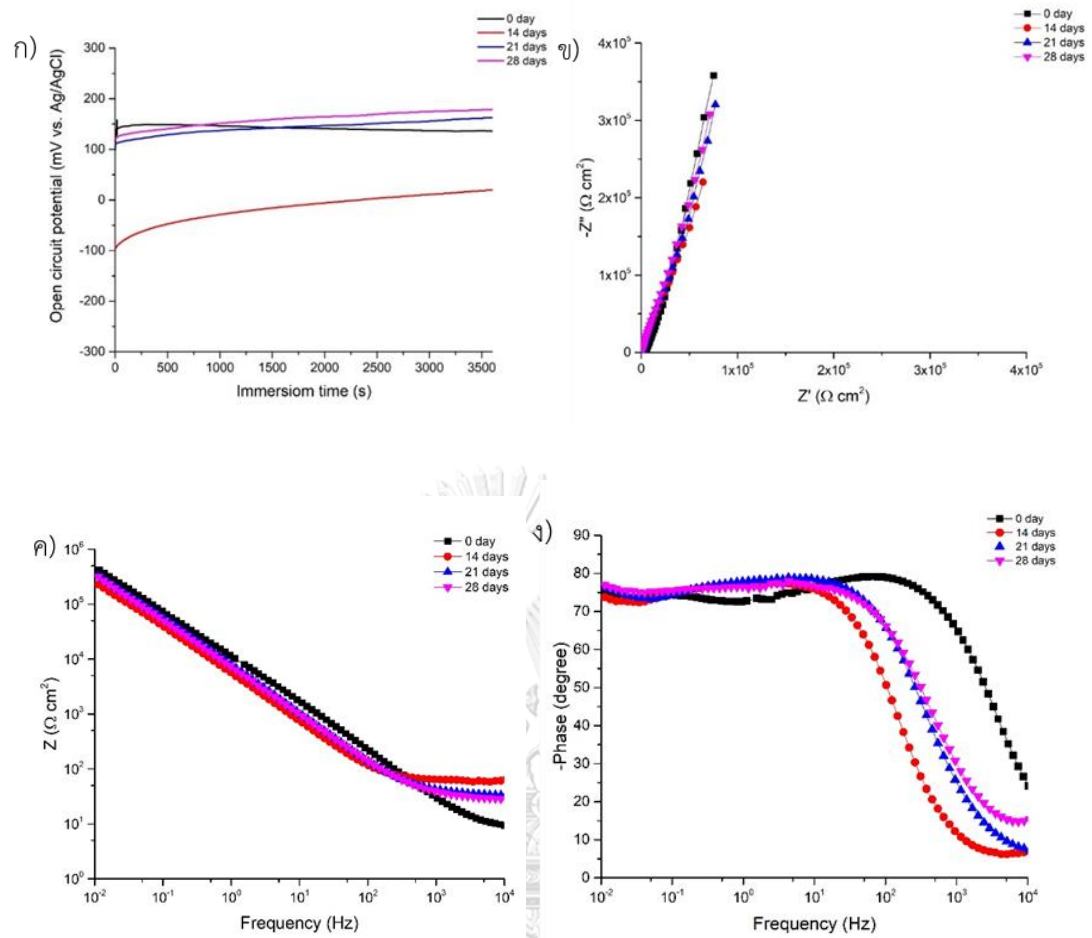
รูปที่ ค. 2 ก) กราฟ OCP ข) กราฟ Nyquist ค) กราฟ Bode modulus และ ง) กราฟ Bode phase ของชิ้นงานที่เคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS เป็นเวลา 5 นาที หลังแช่ชิ้นงานในสารละลายเป็นเวลา 0, 7, 14 และ 28 วัน



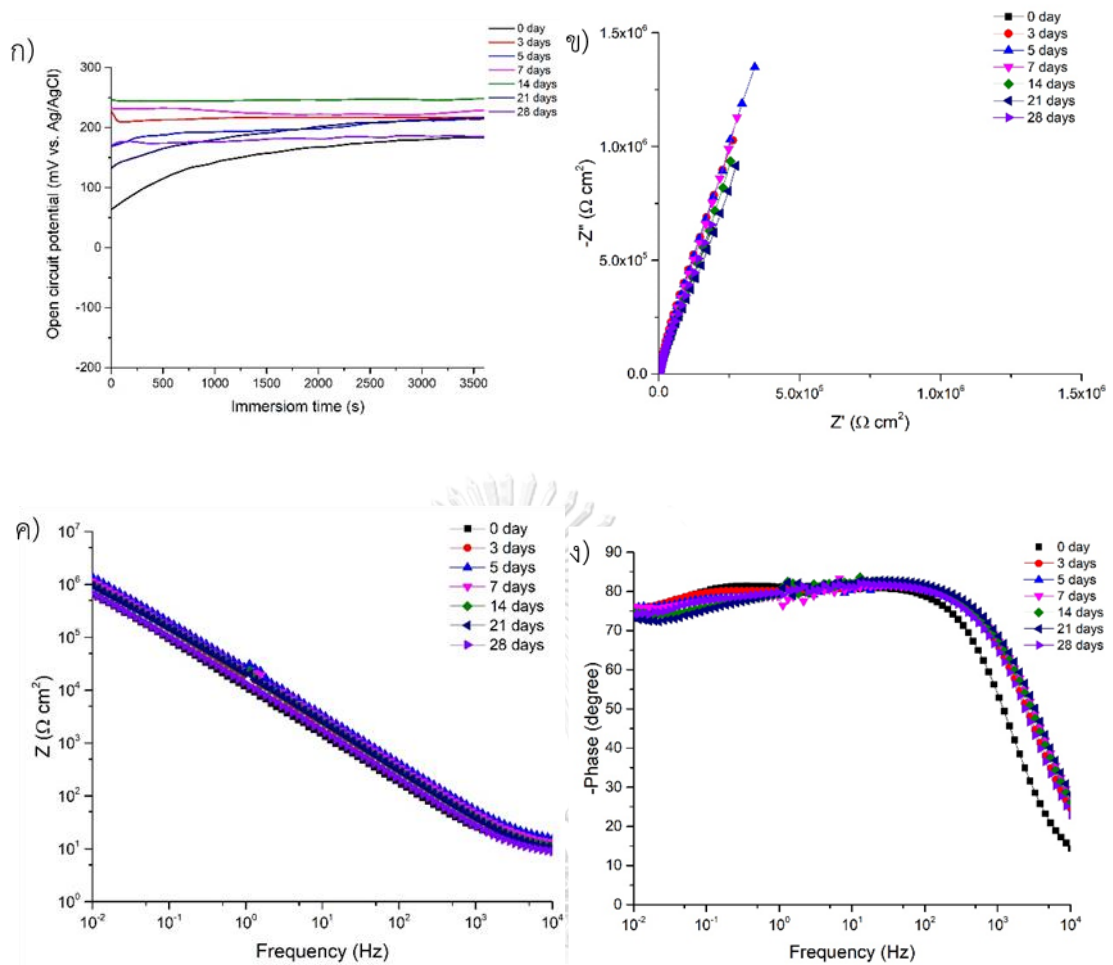
รูปที่ ค. 3 ก) กราฟ OCP ข) กราฟ Nyquist ค) กราฟ Bode modulus และ ง) กราฟ Bode phase ของชิ้นงานที่เคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค HiPIMS เป็นเวลา 5 นาที หลังแช่ชิ้นงานในสารละลายเป็นเวลา 0, 7, 14 และ 28 วัน



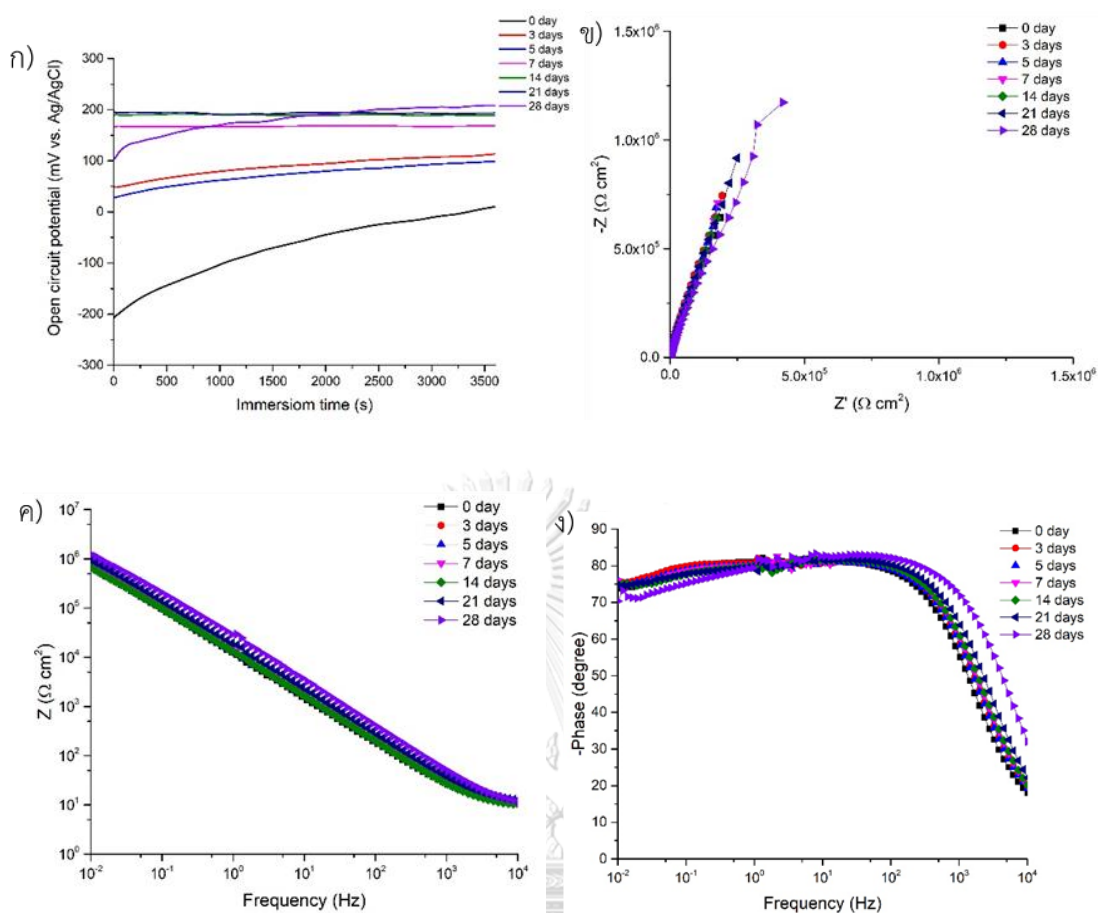
รูปที่ ค. 4 ก) กราฟ OCP ข) กราฟ Nyquist ค) กราฟ Bode modulus และ ง) กราฟ Bode phase ของชิ้นงานที่เคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS เป็นเวลา 10 นาที หลังแช่ชิ้นงานในสารละลายเป็นเวลา 0, 14, 21 และ 28 วัน



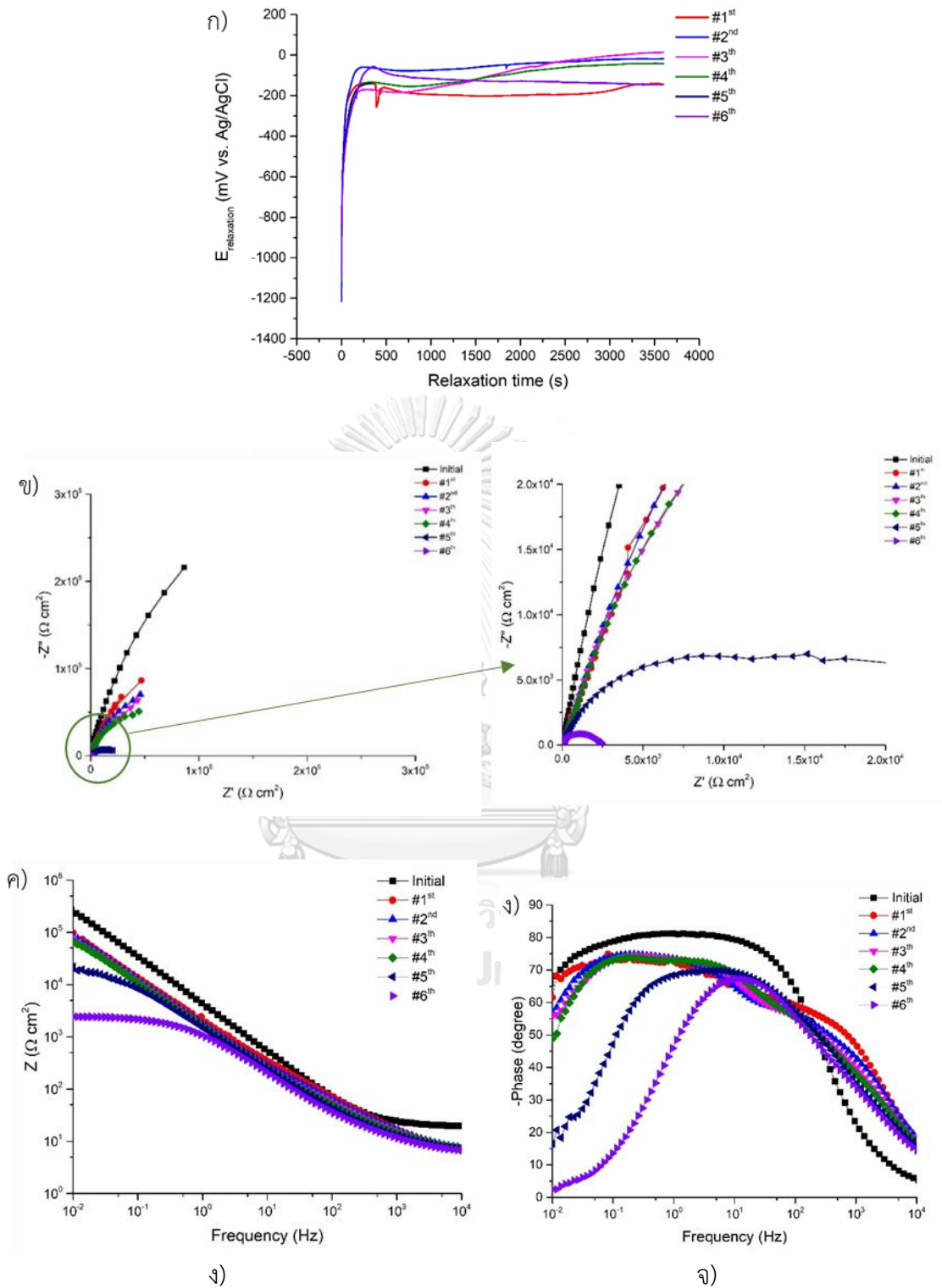
รูปที่ ค. 5 ก) กราฟ OCP ข) กราฟ Nyquist ค) กราฟ Bode modulus และ ง) กราฟ Bode phase ของชิ้นงานที่เคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค HiPIMS เป็นเวลา 10 นาที หลังแช่ชิ้นงานในสารละลายเป็นเวลา 0, 14, 21 และ 28 วัน



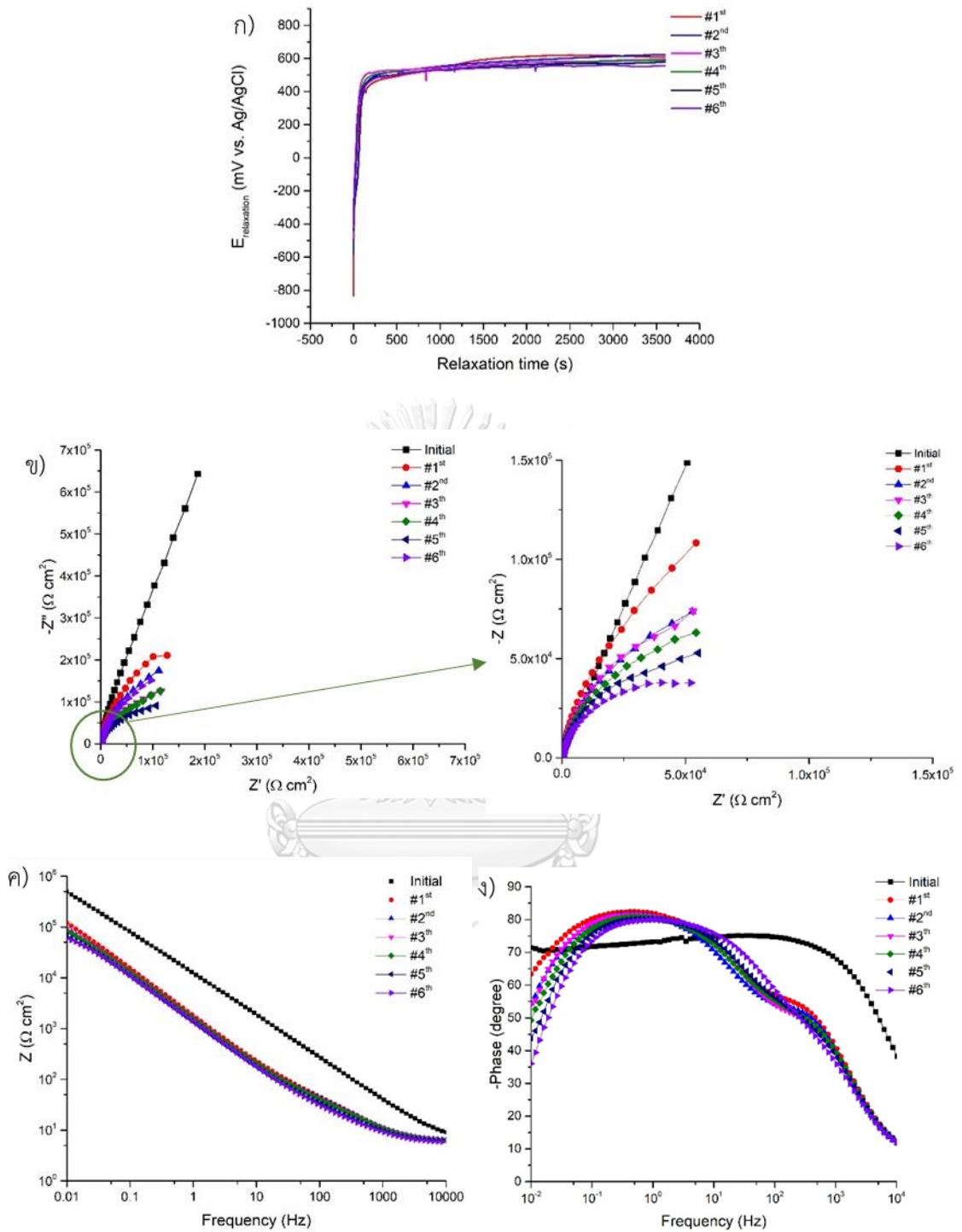
รูปที่ ๖ ก) กราฟ OCP ข) กราฟ Nyquist ค) กราฟ Bode modulus และ ง) กราฟ Bode phase ของชิ้นงานที่เคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCMS เป็นเวลา 25 นาที หลังแช่ชิ้นงานในสารละลายเป็นเวลา 0, 3, 5, 7, 14, 21 และ 28 วัน



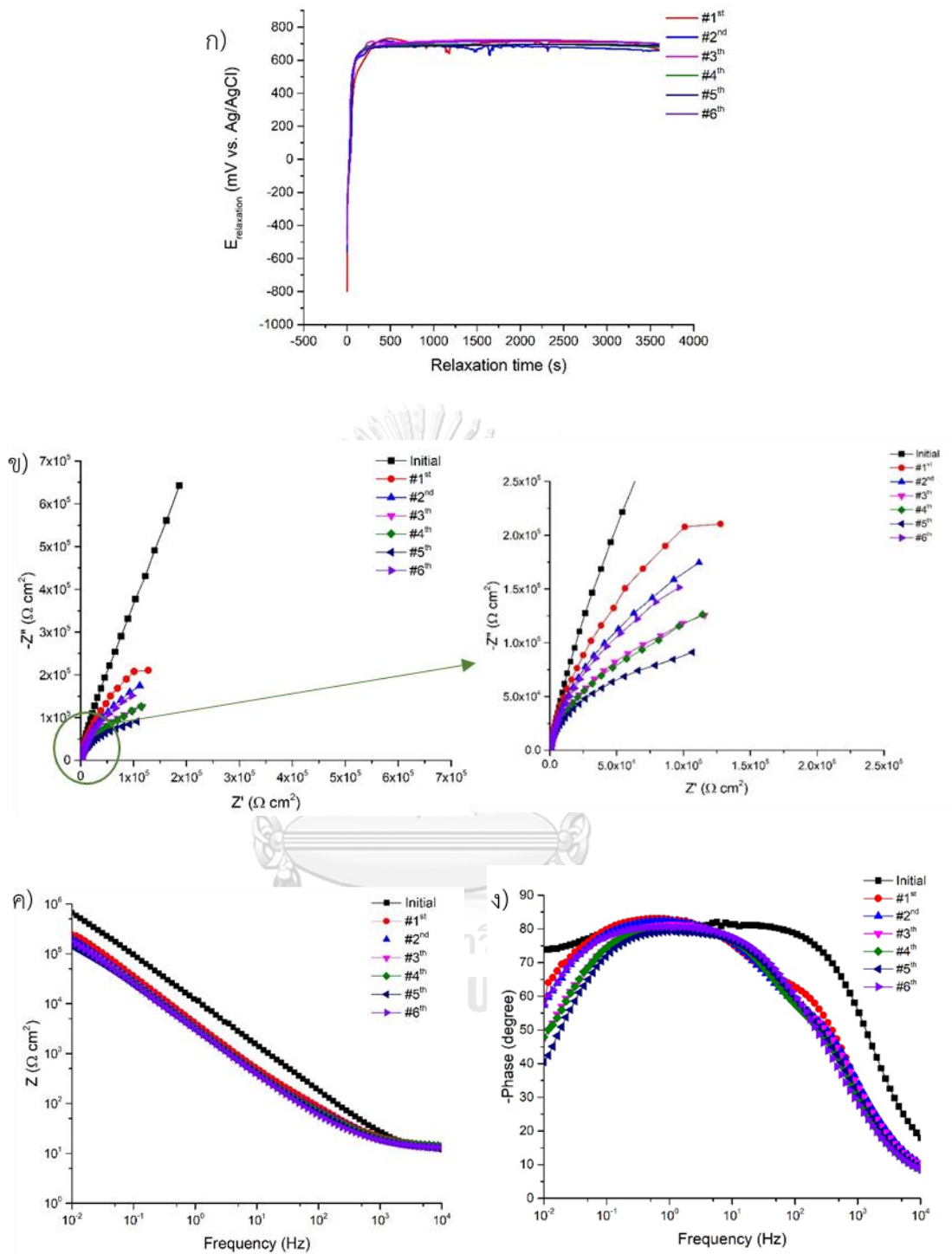
รูปที่ ค. 7 ก) กราฟ OCP ข) กราฟ Nyquist ค) กราฟ Bode modulus และ ง) กราฟ Bode phase ของชิ้นงานที่เคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค HiPIMS เป็นเวลา 25 นาที หลังแช่ชิ้นงานในสารละลายเป็นเวลา 0, 3, 5, 7, 14, 21 และ 28 วัน



รูปที่ ค. 8 ก) กราฟ OCP ข) กราฟ Nyquist ค) กราฟ Bode modulus และ ง) กราฟ Bode phase ของชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิว ในการทดสอบ ACET ครั้งที่ 1-6



รูปที่ ค. 9 ก) กราฟ OCP ข) กราฟ Nyquist ค) กราฟ Bode modulus และ ง) กราฟ Bode phase ของชิ้นงานที่เคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค DCIMS ในการทดสอบ ACET ครั้งที่ 1-6



รูปที่ ค. 10 ก) กราฟ OCP ข) กราฟ Nyquist ค) กราฟ Bode modulus และ ง) กราฟ Bode phase ของชิ้นงานที่เคลือบผิว TiN ด้วยเทคนิค HiPIMS ในการทดสอบ ACET ครั้งที่ 1-6

บรรณานุกรม

- [1] A. T. Sidambe, "Biocompatibility of Advanced Manufactured Titanium Implants- A Review," *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 12, pp. 8168-8188, Dec 19 2014, doi: 10.3390/ma7128168.
- [2] A. M. G. Ortiz-de-Zarate, A. Garay, L. Azpitarte, I. Sacristan, M. Cuesta and P. J. Arrazola, "Experimental and FEM analysis of surface integrity when broaching Ti64," vol. 71, pp. 466-471, 2018.
- [3] J. Paulitsch, "Structure and properties of high power impulse magnetron sputtering and DC magnetron sputtering CrN and TiN films deposited in an industrial scale unit," *Thin solid film*, vol. 518, pp. 5558-5564, 2010, doi: 10.1016/j.tsf.2010.05.062.
- [4] J. Deng, et al. , "Erosion wear of CrN, TiN, CrAlN, and TiAlN PVD nitride coatings," *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 35, pp. 10-16, 2012, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2012.03.002.
- [5] D. A. Jones, *Principles and prevention of corrosion*. 572, 1996.
- [6] E. E.-S. a. T. E.-B. Abdel Salam Hamdy, "Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of the Corrosion Behavior of Some Niobium Bearing Stainless Steels in 3.5% NaCl," *International Journal of Electrochemical Science*, pp. 171-180, 2006.
- [7] Walter Giurlaani, "Corrosion Resistance Test of Electroplated Gold and Palladium Using Fast Electrochemical Analysis," *MDPI*, 2019.
- [8] *Application Note AC-1*, P. A. Research.
- [9] Q. B. C. Liu, A. Leyland and A. Matthews, "An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling," *Corrosion Science*, vol. 45, pp. 1243-1256, 2003.
- [10] J. Molina, "Influence of zinc molybdenum phosphate pigment on coatings performance studied by electrochemical methods," *Progress in Organic Coatings*, vol. 97, pp. 244-253, 2016.
- [11] M. Puig, "Anticorrosive properties enhancement by means of phosphate pigments in an epoxy 2k coating. Assessment by NSS and ACET," *Progress in Organic Coatings*, vol. 77, pp. 1993-1999, 2014.
- [12] J.J. SuY, "Rapid Assessment of Automotive Epoxy Primers by Electrochemical Techniques," vol. 75, pp. 103-111, 2003.
- [13] V. Network, "The fast lane to failure," *European Coatings Journal*, 2011.
- [14] L. Di Carlo Cuttone, "Electrochemical investigation of polyaniline blends on galvanized steel," *Progress in Organic Coatings*, vol. 96, pp. 65-79, 2016.
- [15] M. Puiga, "The combined role of inhibitive pigment and organo-modified silica particles on powder coatings: Mechanical and electrochemical investigation," *Progress in Organic Coatings*, vol. 80, pp. 11-19, 2015.
- [16] Arash Ataee, "A comparative study on the nanoindentation behavior, wear resistance and in vitro biocompatibility of SLM manufactured CP-Ti and

- EBMmanufactured Ti64 gyroid scaffolds," *Acta Biomaterialia*, 2019, doi: 10.1016/j.actbio.2019.08.008.
- [17] "EOS Metal Materials for Additive Manufacturing." www.eos.info (accessed.
- [18] P. Pederson, *Microstructure and Phase Transformation of Ti-6Al-4V*. 2002.
- [19] Antonino Ducato, "An Automated Visual Inspection System for the Classification of the Phases of Ti-6Al-4V Titanium Alloy," pp. 362-369, 2013, doi: 10.1007/978-3-642-40246-3_45.
- [20] A. Scerri *et al.*, "Corrosion behaviour of triode plasma diffusion treated and PVD TiN-coated Ti-6Al-4V in acidified aqueous chloride environments," *Surface and Coatings Technology*, vol. 280, pp. 185-193, 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.08.040.
- [21] R. Lumley, *Fundamentals of Aluminium Metallurgy*. 2011, p. 864.
- [22] ผ. ป. บุญศักดิ์, "การวิจัยปัญหาในงานหล่อและการพัฒนาแนวทางแก้ไขปัญหาในงานหล่อเครื่องประดับสมัยใหม่," vol. 92, 2556.
- [23] <https://cmtimports.com/foundry-101/common-casting-defects.html>. (accessed.
- [24] B.-S. H. a. Y.-J. K. Si-YoungSung, *Titanium Alloys - Toward Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications* (Formation of Alpha Case Mechanism on Titanium Investment Cast Parts). Sungkyunkwan University, Korea, 2012, p. 228.
- [25] Srimanta Barui, "3D inkjet printing of biomaterials with strength reliability and cytocompatibility: Quantitative process strategy for Ti-6Al-4V," *Biomaterials*, vol. 213, 2019, doi: 10.1016/j.biomaterials.2019.05.023.
- [26] C. N. Kelly, N. T. Evans, C. W. Irvin, S. C. Chapman, K. Gall, and D. L. Safranski, "The effect of surface topography and porosity on the tensile fatigue of 3D printed Ti-6Al-4V fabricated by selective laser melting," *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, vol. 98, pp. 726-736, May 2019, doi: 10.1016/j.msec.2019.01.024.
- [27] N. Shahrubudin, "An Overview on 3D Printing Technology: Technological, Materials and Applications," *Procedia Manufacturing*, vol. 35, pp. 1286-1296, 2019.
- [28] Q. Yan *et al.*, "A Review of 3D Printing Technology for Medical Applications," *Engineering*, vol. 4, no. 5, pp. 729-742, 2018, doi: 10.1016/j.eng.2018.07.021.
- [29] "Selective laser melting." https://en.wikipedia.org/wiki/Selective_laser_melting. (accessed.
- [30] Winder J, "Medical rapid prototyping and 3D CT in the manufacture," 1999.
- [31] A. G. C. Presotto, V. A. R. Barao, C. L. B. Bhering, and M. F. Mesquita, "Dimensional precision of implant-supported frameworks fabricated by 3D printing," *J Prosthet Dent*, vol. 122, no. 1, pp. 38-45, Jul 2019, doi: 10.1016/j.prosdent.2019.01.019.
- [32] J. Fojt *et al.*, "Corrosion behaviour and cell interaction of Ti-6Al-4V alloy prepared by two techniques of 3D printing," *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, vol. 93, pp. 911-920, Dec 1 2018, doi: 10.1016/j.msec.2018.08.066.
- [33] L. A. Dobrzański, K. Lukaszewicz, A. Zarychta, and L. Cunha, "Corrosion resistance of multilayer coatings deposited by PVD techniques onto the brass substrate," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 164-165, pp. 816-

- 821, 2005, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2005.02.081.
- [34] W. Y. Wu, et al., "Bioapplication of TiN thin films deposited using high power impulse magnetron sputtering," *Surface & Coatings Technology*, vol. 362, pp. 167-175, 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.01.106.
- [35] R. Machunz, "Stress and texture in HIPIMS TiN thin films," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 1561-1565, 2009, doi: 10.1016/j.tsf.2009.09.069.
- [36] K. P. Purushotham *et al.*, "The effect of MEVVA ion implantation of Zr on the corrosion behaviour of PVD TiN coatings," *Corrosion Science*, vol. 50, no. 1, pp. 8-14, 2008, doi: 10.1016/j.corsci.2007.06.018.
- [37] R. Hubler, "Wear and corrosion protection of 316-L femoral implants by deposition of thin films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 142-144, pp. 1078-1083, 2001.
- [38] B. D. Hristo Skulev¹, Tatyana Mechkarova¹ and Ludmil Drenchev^{3*}, "Kinetics of Surface Layers Growth in Gas Nitriding Ti-6Al-4V by Indirect Plasma Torch," *Materials Science and Technology*, pp. 57-75, 2014.
- [39] D. P. Alagarsamy. "Spintronics : Physics and Technology." <https://nptel.ac.in/content/storage2/courses/115103039/module16/lec39/4.html> (accessed 02, 2013).
- [40] S. Swann, "MAGNETRON SPUTTERING," pp. 67-75, 1988.
- [41] "What is DC sputtering?" <http://www.semicore.com/news/94-what->. (accessed.
- [42] P. E. Hovsepian, A. A. Sugumaran, Y. Purandare, D. A. L. Loch, and A. P. Ehasarian, "Effect of the degree of high power impulse magnetron sputtering utilisation on the structure and properties of TiN films," *Thin Solid Films*, vol. 562, pp. 132-139, 2014, doi: 10.1016/j.tsf.2014.04.002.
- [43] F. Jiang, "Structure, mechanical and corrosion properties of TiN films deposited on stainless steel substrates with different inclination angles by DCMS and HPPMS," *Surface & Coatings Technology*, vol. 292, pp. 54-62, 2016.
- [44] A. Ferrec, J. Keraudy, S. Jacq, F. Schuster, P. Y. Jouan, and M. A. Djouadi, "Correlation between mass-spectrometer measurements and thin film characteristics using dcMS and HiPIMS discharges," *Surface and Coatings Technology*, vol. 250, pp. 52-56, 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.02.030.
- [45] C.-H. Chang, C.-B. Yang, C.-C. Sung, and C.-Y. Hsu, "Structure and tribological behavior of (AlCrNbSiTiV)N film deposited using direct current magnetron sputtering and high power impulse magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 668, pp. 63-68, 2018, doi: 10.1016/j.tsf.2018.10.023.
- [46] H. Komiya, T. Shimizu, Y. Teranishi, K. Morikawa, and M. Yang, "Variation of local chemical compositions of (Ti, Al)N films on inner wall of small hole deposited by high-power impulse magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 644, pp. 99-105, 2017, doi: 10.1016/j.tsf.2017.10.056.
- [47] A. P. Ehasarian, "High power pulsed magnetron sputtered CrNx films," *Surface & Coatings Technology*, vol. 163-164, pp. 267-272, 2003.
- [48] D. M. Mattox, *Physical Vapor Deposition (PVD) Processing (Second Edition)*. 2010, p. 792.
- [49] M. Samuelsson, D. Lundin, J. Jensen, M. A. Raadu, J. T. Gudmundsson, and U. Helmersson, "On the film density using high power impulse magnetron

- sputtering," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 2, pp. 591-596, 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.07.041.
- [50] A. Anders, "A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 4087-4090, 2009.
- [51] D. G. S. Mukherjee, "Structure zone model for extreme shadowing conditions," *Thin Solid Films*, vol. 527, pp. 158-163, 2013.
- [52] S. B. S. GIRJESH SINGH, DEEPTI JAIN, SWATI PANDYA, T SHRIPATHI and V GANESAN "Effect of indium doping on zinc oxide films prepared by chemical spray pyrolysis technique," vol. 33, pp. 581-587, 2010.
- [53] Mujdat Caglar, "Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film," *Applied Surface Science*, vol. 255, pp. 4491-4496, 2009.
- [54] T. P. R. a. M. C. Santhoshkumar, "Highly oriented (1 0 0) ZnO thin films by spray pyrolysis," *Applied Surface Science*, vol. 255, pp. 7212-7215, 2009.
- [55] M P Nikolova, "Application of TiN/TiO₂ coatings on stainless steel: composition and mechanical reliability," vol. 992, 2018.
- [56] S. J. Bull, "Failure modes in scratch adhesion testing," *Surface & Coatings Technology*, vol. 50, pp. 25-32, 1991.
- [57] J. KimmJ, "Micromechanical characterization of hard phases by means of instrumented indentation and scratch testing," *Materials Science & Engineering A*, vol. 768, 2019.
- [58] H.-C. C. Won-Gi Kim, "Effects of TiN coating on the corrosion of nanostructured Ti-30Ta-xZr alloys for dental implants," *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 1929-1934, 2012.
- [59] Sajjad Ghasemi, "Corrosion behavior of reactive sputtered Ti/TiN nanostructured coating and effects of intermediate titanium layer on self-healing properties," *Surface & Coatings Technology*, vol. 326, pp. 156-164, 2017.
- [60] J.F. Flores-Alvarez, "Study of the electrochemical behavior of a Ti6Al4V alloy modified by heat treatment and chemical conversion," *Surface & Coatings Technology*, vol. 315, pp. 498-508, 2017.
- [61] S. B. Rahul Bholra, BrajendraMishra, and David L. Olson, "Electrochemical Behavior of Titanium and Its Alloys as Dental Implants in Normal Saline," *Research Letters in Physical Chemistry*, vol. 2009, 2009, Art no. 574359, doi: 10.1155/2009/574359.

ประวัติผู้เขียน

| | |
|-------------------|--|
| ชื่อ-สกุล | สุรดา นิสัยมัน |
| วัน เดือน ปี เกิด | 24 กันยายน 2537 |
| สถานที่เกิด | โรงพยาบาลระยอง จังหวัดระยอง |
| วุฒิการศึกษา | โรงเรียนอนุบาลระยอง จ.ระยอง โรงเรียนศรียานุสรณ์ จ.จันทบุรี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตบางเขน |
| ที่อยู่ปัจจุบัน | Life sukhumvit 48 ห้อง 15/207 ซอยสุขุมวิท 48 แขวงพระโขนง เขต คลองเตย กทม. 10110 |

