

## 4. บทวิจารณ์

### 4.1 กระบวนการผลิตและโครงสร้างทางจุลภาค

#### 4.1.1 การผลิตโดยจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง

ผลการทดลองได้แสดงให้เห็นว่า การผสมของผง WC มีอิทธิพลต่อโครงสร้างในระดับ meso-scale ของชั้นเคลือบ NiW และไม่มีผลกระทบอย่างเด่นชัดต่อโครงสร้างผลึกเกรนและองค์ประกอบเชิงเคมีของ NiW ทั้งนี้ ผลกระทบของค่าความหนาแน่นไฟฟ้า ปริมาณ WC ในสารละลาย electrolyte และขนาดของผง WC ที่มีต่อลักษณะโครงสร้างของวัสดุ อาจสามารถอธิบายได้โดยวิเคราะห์ถึง mechanism ที่ควบคุมกระบวนการ co-electrodeposition ของระบบ

ในด้านหนึ่ง Complex ions ของ Ni และ W เกิดปฏิกิริยา Reduction ที่ขั้วแคโทด ทำให้ Ni และ W ตกสะสมอยู่บนแผ่นรองรับทองแดง ในอีกด้านหนึ่ง ผง WC จะกระจัดกระจายเข้าใกล้ cathode ด้วย convection transfer และตกสะสมร่วมกับไอออนโลหะ ดังนั้นจึงเป็นที่คาดการณ์ได้ว่า transport rate ของไอออนโลหะและของผงเซรามิกจะเป็นตัวกำหนดลักษณะโครงสร้างของวัสดุ Co-deposition ในขณะที่อัตราชุบเคลือบของฟิล์มโลหะถูกควบคุมด้วยค่าความหนาแน่นไฟฟ้า อัตราการตกสะสมของผงเซรามิกจะถูกควบคุมด้วยการกระจายตัวที่ดีของผง ซึ่งถูกควบคุมด้วยการกวนสารละลาย electrolyte ขนาดและปริมาณความเข้มข้นของผง เป็นต้น นอกจากนี้ อัตราเร็วในการชุบเคลือบโลหะสามารถมีผลกระทบต่ออัตราการตกสะสมของผงอีกด้วย

ทั้งนี้ ควรได้กล่าวถึงว่า WC นั้นไม่เสถียรนักและเกิดปฏิกิริยาออกซิไดซ์ได้โดยง่ายเมื่อมีความชื้นและอากาศ โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ผิวของผง WC จะมี surface oxide  $WO_3$  โดย surface oxide นี้สามารถถูกไฮเดรตและทำให้เกิดพันธะ  $-OH$  ซึ่งส่งผลให้เกิดประจุลบที่ผิวของผง WC ประจุลบนี้เองทำให้ผง WC สามารถเกิดพันธะกับ Ni-W complex ions รวมถึง hydrogen ions ในสารละลาย electrolyte ดังนั้น การตกสะสมของผง WC จึงเกิดขึ้นได้จากการเหนี่ยวนำของปฏิกิริยา reduction ของ complex ion ที่ผิวของผง WC

สำหรับชั้นงานที่ผลิตขึ้นด้วยค่าความหนาแน่นไฟฟ้า  $0.1 \text{ A/cm}^2$  ลักษณะผิวชั้นงานประกอบด้วย matrix ของ Ni-W และบริเวณที่มี Ni-W พอกพูนขึ้นบน WC agglomerate การเพิ่มขึ้นของค่าไฟเป็น  $0.15 \text{ A/cm}^2$  ทำให้เกิดการเพิ่มขึ้นของอัตราชุบเคลือบ NiW และส่งผลให้เกิดโครงสร้างวัสดุ ที่มีลักษณะคล้ายกระดองเต่า ซึ่งเป็น WC agglomerate ที่มีการปกคลุมโดย NiW โดยสมบูรณ์ เกิดเป็น nodule ขนาดใหญ่ทั่วชั้นงาน นอกจากนี้การเพิ่มขึ้นของกระแสไฟอาจส่งผลต่อการเพิ่มความน่าจะเป็นที่ผง WC จะถูกทำให้ตกสะสมร่วมกับไอออนโลหะ ทั้งนี้ผลการทดลองได้แสดงให้เห็นว่าปริมาณ WC ที่เข้าไปอยู่ในชั้นงานได้เพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจาก  $0.1 \text{ A/cm}^2$  เป็น  $0.15 \text{ A/cm}^2$  และเมื่อเพิ่มปริมาณ WC ที่ใช้จาก  $1 \text{ g/l}$  เป็น  $2 \text{ g/l}$  อาจส่งผลให้ปฏิกิริยา reduction ของ hydrogen เกิดมากขึ้นเนื่องจากไฮโดรเจนไอออนที่ติดมากับผิว WC มีปริมาณมากขึ้น การที่ hydrogen gas bubbles เกิดขึ้นมากนั้นส่งผลให้ชั้นงานมีความพรุน ดังปรากฏในรูป 3c

ที่ค่าความหนาแน่นไฟฟ้า  $0.2 \text{ A/cm}^2$  ซึ่งงานมีลักษณะโครงสร้างแบบกระดองเต่า เช่นเดียวกัน และไม่ปรากฏเด่นชัดว่ามีความพรุน (รูป 4b และ 4c) จากรูปที่ 6 จะสังเกตได้ว่า ปริมาณ WC ในอัลลอยของชิ้นงาน  $0.2 \text{ A/cm}^2$  มีค่าที่ค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับชิ้นงานกลุ่มอื่นที่ชุบเคลือบที่กระแสไฟที่ต่ำลงไป ผลที่ได้นี้อาจเกิดจากการเปลี่ยนแปลงของค่า pH ที่ cathode ซึ่งส่งผลให้เกิด hydrates ของโลหะ ผลที่ตามมาคือ การลดลงของ Cathodic current efficiency ซึ่งส่งผลกระทบต่ออัตราการชุบเคลือบวัสดุ

เมื่อพิจารณาชิ้นงานที่ผลิตด้วยผง WC ขนาดเล็ก  $0.5 \mu\text{m}$  ( $0.1 \text{ A/cm}^2$ ,  $1 \text{ g/l WC}$ ) พบว่า โครงสร้างมีลักษณะเป็น nodule ของ WC agglomerate โดย nodule มีขนาดเล็กกว่าในกรณีที่ใช้ผงขนาดใหญ่ ( $3 \mu\text{m}$ ) ทั้งนี้ น่าจะเกิดจากการที่ผงขนาดเล็กสามารถ disperse ในสารละลาย electrolyte ได้ดี เมื่อเพิ่มปริมาณผงไปเป็น  $2 \text{ g/l}$  ผลกระทบจากไฮโดรเจนเป็นที่ประจักษ์อีกครั้ง และส่งผลให้เกิดความพรุนในชิ้นงาน รูพรุนที่เกิดขึ้นมีขอบที่ไม่เรียบ ทำให้เป็นจุดเกิดของการแตกของชั้นเคลือบได้โดยง่าย

#### 4.1.2 การผลิตโดยจ่ายไฟฟ้าแบบช่วง

การจ่ายกระแสไฟฟ้าแบบช่วงประกอบด้วยคาบการจ่ายกระแสไฟฟ้าและคาบหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้า การจ่ายกระแสไฟฟ้าลักษณะนี้สามารถส่งผลกระทบต่อกระบวนการ Co-Electrodeposition ในสองระดับคือ (1) การมีอิทธิพลต่อช่วงเวลาในการ charging และ discharging ของ double layer ที่ผิวของชิ้นงาน ซึ่งสามารถส่งผลกระทบต่ออัตราส่วนขององค์ประกอบทางเคมีของชั้นเคลือบโลหะ (เช่น สัดส่วนของ Ni และ W ใน NiW อัลลอย) (2) การมีผลกระทบต่ออัตราเร็วในการตกสะสมของผงเซรามิกในชั้นเคลือบโลหะ เนื่องจากอัตราเร็วในการตกสะสมของผงเซรามิกที่แตกต่างกันในคาบจ่ายกระแสไฟและคาบหยุดกระแสไฟ โดยในคาบจ่ายกระแสไฟนั้นจะเป็นดังในกรณีไฟฟ้ากระแสตรง กล่าวคือ การตกสะสมของผงเซรามิกถูกควบคุมด้วย electrochemical effect และ convective mass transfer แต่ในคาบหยุดกระแสไฟนั้นจะไม่มีปฏิกิริยา electrochemical เกิดขึ้น และมีเพียง convection ที่ทำให้ผงเซรามิกกระจายเข้าใกล้ผิวชิ้นงานรองรับ และพร้อมที่จะตกสะสมที่ผิวชิ้นงานในคาบช่วงจ่ายกระแสไฟที่จะมาถึงต่อไป

เมื่อพิจารณาผลการทดลองที่ค่า  $i_p$  ต่ำ ( $0.1 \text{ A/cm}^2$ ) ปริมาณของ WC ในชั้นเคลือบมีค่าต่ำมากเมื่อ  $\theta = 10\%$  และ  $30\%$  ทั้งนี้เป็นเพราะค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ย ( $i_p \times \theta$ ) มีค่าต่ำเกินไปสำหรับการขับเคลื่อนปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมี แต่เมื่อเพิ่ม  $\theta = 50\%$  แล้ว ค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ยมีค่าสูงขึ้น ส่งผลให้ปริมาณของ WC ในชั้นเคลือบเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก ที่ค่า  $i_p = 0.4 \text{ A/cm}^2$  อัตราการตกสะสมรวมของวัสดุมีค่าที่ค่อนข้างสูงในทุกกรณีของ duty cycle ที่ใช้ เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ยจาก  $0.1 \text{ A/cm}^2$  เป็น  $0.4 \text{ A/cm}^2$

แนวโน้มโดยทั่วไปที่แสดงถึงการเพิ่มขึ้นของปริมาณ WC ในชั้นเคลือบโลหะเมื่อลดค่า duty cycle ลง ( $i_p = 0.4 \text{ A/cm}^2$ ) อาจเกิดขึ้นเนื่องจากการที่คาบการจ่ายกระแสไฟสั้นลง และคาบการหยุดจ่าย

กระแสไฟยาวนานขึ้นเมื่อทำการลดค่า duty cycle โดยในคาบการจ่ายกระแสไฟนั้นมีการตกสะสมของทั้งโลหะและผงเซรามิกที่ปกคลุมด้วยไอออนโลหะ โดยการตกสะสมของโลหะเกิดขึ้นในอัตราที่เร็วกว่า ส่วนในคาบการหยุดจ่ายกระแสไฟนั้น มีการกระจายของผงเซรามิกที่ปกคลุมด้วยไอออนโลหะเข้าสู่และสะสมที่บริเวณผิวชิ้นงาน และพร้อมที่จะตกสะสมในคาบการจ่ายกระแสไฟต่อไป ดังนั้น เมื่อทำการลดเวลาคาบการจ่ายกระแสไฟ และเพิ่มเวลาคาบหยุดจ่ายกระแสไฟจะส่งผลให้สัดส่วนของผงเซรามิกต่อโลหะที่ตกสะสมมีค่าเพิ่มขึ้นได้

อิทธิพลของการลดค่าความถี่ในการจ่ายกระแสไฟจะคล้ายคลึงกับการลด duty cycle คือ เป็นการเพิ่มเวลาของคาบการหยุดจ่ายกระแสไฟ หากแต่จะแตกต่างกันที่ระยะเวลาของคาบการจ่ายกระแสไฟในกรณีความถี่ต่ำและความถี่สูงนั้นมีค่าเท่ากัน ดังนั้น อิทธิพลของค่าความถี่ที่มีต่อสัดส่วนปริมาณผงเซรามิกที่ตกสะสมในชั้นเคลือบโลหะจึงไม่เด่นชัดนักเมื่อเทียบกับกรณีของ duty cycle

ผลการทดลองได้แสดงให้เห็นว่า นอกจากผลกระทบทางด้านปริมาณเซรามิกที่ตกสะสมร่วมแล้ว การจ่ายกระแสไฟฟ้าแบบช่วงยังมีอิทธิพลต่อการกระจายตัวของ WC ในชั้นเคลือบ NiW ทั้งนี้กระแสไฟแบบช่วงอาจมีผลต่อสภาวะของ Surface charge ขณะตกสะสมบนชิ้นงานรองรับ โดยในกรณีของชิ้นงานที่มีการกระจายตัวของ WC agglomerate ขนาดประมาณ 50  $\mu\text{m}$  นั้น กระแสไฟแบบช่วงอาจเหนี่ยวนำให้ชนิดไอออนโลหะที่พื้นผิวของผง WC มีการเปลี่ยนแปลง และทำให้ค่าแรงที่ต้านการดึงดูกันของผง WC ลดลง นำไปสู่การติดกันของผง WC ซึ่งถูกควบคุมด้วยแรง Van der Waals

#### 4.2 ความแข็ง

เนื่องจาก WC มีความแข็งสูงและอาจสามารถช่วยป้องกันการเคลื่อนตัวของ dislocation ใน NiW matrix ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่ NiW ที่มี WC จะมีความแข็งที่เพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้ค่าของความแข็งที่วัดได้ของชิ้นงานที่ผลิตด้วยกระแสไฟฟ้าแบบกระแสตรง (ดังแสดงไว้ในรูปที่ 8) มีผลจากปัจจัยหลักๆ 3 ข้อคือ (1) องค์ประกอบทางเคมีและขนาดเกรนของ NiW (2) ปริมาณและการกระจายตัวของผง WC และ (3) ลักษณะโครงสร้างที่เปลี่ยนไปอันเกิดจากการตกสะสมของ WC ใน NiW matrix

ในกรณีที่วัสดุไม่มี WC ผสมอยู่ ความแข็งของวัสดุถูกควบคุมด้วยขนาดเกรนของ NiW ซึ่งถูกควบคุมด้วยองค์ประกอบทางเคมี ดังแสดงในรูปที่ 8 จะเห็นได้ว่า NiW ที่ผลิตขึ้นด้วยค่ากระแสไฟระหว่าง 0.1  $\text{A/cm}^2$  และ 0.2  $\text{A/cm}^2$  มีค่าความแข็งระหว่าง 2.8 และ 6.5 GPa การผสมของ WC ใน NiW โดยใช้ WC ในปริมาณเพียง 0.2 g/l ส่งผลให้มีการตกสะสมของ WC ในปริมาณที่ไม่มากนัก และมีผลต่อโครงสร้างเพียงเล็กน้อย ดังนั้นในกรณีนี้ค่าความแข็งของวัสดุจึงไม่ต่างกับในกรณีที่ไม่มีการผสมผง WC

การผสม WC โดยใช้ WC ในปริมาณ 1 g/l ทำให้มีปริมาณ WC ที่ตกสะสมในชิ้นงานเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ความแข็งของวัสดุมีค่าสูงขึ้น รูปที่ 8 แสดงให้เห็นว่าชิ้นงานที่ผลิตโดยมี WC 1 g/l มีค่าความแข็งเฉลี่ยระหว่าง 5.9 ถึง 9.7 GPa โดยขึ้นอยู่กับค่ากระแสไฟที่ใช้ อย่างไรก็ตาม ค่าเบี่ยงเบนของ

ค่าความแข็งที่วัดได้ค่อนข้างกว้าง การทำให้ WC ที่ตกสะสมมีปริมาณเพิ่มมากขึ้นและการทำให้ผง WC มีการกระจายตัวที่ดียิ่งขึ้น น่าที่จะช่วยลดความผันผวนของค่าความแข็งที่เกิดขึ้นได้ เมื่อปริมาณ WC ที่ใช้เพิ่มมากขึ้นเป็น 2 g/l ได้เกิดความพรุนในชั้นงาน ( $3 \mu\text{m WC}$ ,  $0.15 \text{ A/cm}^2$ ;  $0.5 \mu\text{m WC}$ ,  $0.1 \text{ A/cm}^2$ ) ส่งผลให้ค่าความแข็งลดต่ำลง และเกิดการแตกหักขึ้นได้โดยง่ายเมื่อรับแรง

จากชั้นงานทั้งหมดที่ทำการศึกษา พบว่า กลุ่มชั้นงานที่ผลิตด้วย  $0.5 \mu\text{m WC}$  ในปริมาณ 1 g/l ซึ่งมีโครงสร้างลักษณะ nodule agglomerate มีความแข็งที่สูงที่สุด กล่าวคือ มีความแข็งเฉลี่ยประมาณ 10 GPa ซึ่งใกล้เคียงกับค่าความแข็งของ hard chromium coatings

## 5. สรุปผล

การศึกษาได้แสดงให้เห็นว่าผง WC สามารถตกสะสมร่วมกับ NiW อัดลวยได้ด้วยกระบวนการ Co-electrodeposition เกิดเป็น NiW-WC Composite โดยที่ความหนาแน่นกระแสไฟ ปริมาณผง WC ในสารละลาย electrolyte และขนาดของผง WC ล้วนเป็นตัวแปรการผลิตที่สำคัญที่มีอิทธิพลต่อลักษณะ (i) โครงสร้างของวัสดุ (ii) ปริมาณของ WC ที่มีอยู่ในชั้นเคลือบและ (iii) ความแข็งของวัสดุ โดยที่ตัวแปรการผลิตเหล่านี้มีผลต่อ transport rate ของ metal ions และผงเซรามิก รวมจนถึงการเกิดขึ้นของแก๊สไฮโดรเจนในขณะชุบเคลือบ ทั้งนี้โดยทั่วไปแล้ว ปริมาณของ WC ในชั้นเคลือบนั้นจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของผง WC ใน electrolyte และตามการเพิ่มขึ้นของค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าจนถึงค่า  $0.15 \text{ A/cm}^2$  เมื่อกระแสไฟมีค่าเกินค่าดังกล่าวปริมาณ WC ที่ผสมได้ใน NiW จะเริ่มลดลง นอกจากนี้การจ่ายกระแสไฟฟ้าแบบช่วงเป็นแนวทางในการควบคุมปริมาณและการกระจายตัวของผง WC ในชั้นเคลือบ Ni-W ที่มีประสิทธิภาพ โดยเมื่อลดค่า duty cycle หรือ ลดค่าความถี่ของการจ่ายกระแสไฟฟ้า สัดส่วนปริมาณของ WC ในชั้นเคลือบมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น

การใช้ค่ากระแสไฟแบบกระแสตรงและปริมาณผง WC ในสารละลายที่สูงปานกลางในระดับ  $0.1-0.15 \text{ A/cm}^2$  และ 1-2 g/l WC จะนำไปสู่การผลิตวัสดุที่ไม่มีความพรุน และมีความสม่ำเสมอของโครงสร้าง นอกจากนี้การใช้ ผงเซรามิกขนาดเล็ก ทำให้การกระจายตัวของผงมีประสิทธิภาพ นำไปสู่การเพิ่มขึ้นของค่าความแข็ง ซึ่งสามารถทำให้มีความแข็งได้สูงกว่า NiW ที่มีโครงสร้างเกรนนาโนทั่วไป และมีค่าความแข็งเฉลี่ยในระดับเดียวกับ hard chromium ดังนั้นวัสดุ NiW-WC ที่ทำการศึกษาและพัฒนาขึ้นนี้จึงมีโอกาใช้ทดแทน chromium coating ได้