The Journal of Applied Science **Vol. 20 No. 2: 277-292 [2021]**
วารสารวิทยาศาสตร์ประยุกต์ doi: 10.14416/j.appsci.2021.02.019
ISSN 1513-7805 (Printed in Thailand) ISSN 2586-9663 (Online)

Research Article

การชุบแข็งที่ผิวของเหล็กกล้า SKD61 โดยการทำพลาสมาไนไตรดิงที่อุณหภูมิต่ำ

Surface Hardening of SKD61 Steel using Low-Temperature Plasma Nitriding

สุนินาถ แก้วนิสัย[1] อาทิตย์ ฉิ่งสูงเนิน[2*]

Suninad Kaewnisai[1], Artit Chingsungnoen[2*]

[1] ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม อ.กันทรวิชัย จ.มหาสารคาม 44150 ประเทศไทย

[2] หน่วยวิจัยเทคโนโลยีพลาสมา ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม อ.กันทรวิชัย จ.มหาสารคาม 44150 ประเทศไทย

[1] Department of Physics, Faculty of Science, Mahasarakham University, Kantharawichai District, Maha Sarakham 44150, Thailand

[2] Technological Plasma Research Unit, Department of Physics, Faculty of Science, Mahasarakham University, Kantharawichai District, Maha Sarakham 44150, Thailand

***E-mail**: artit.c@msu.ac.th

Received: 22/04/2021; Revised: 22/07/2021; Accepted: 17/08/2021

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ชั้นไนไตรด์บนเหล็กกล้าเครื่องมือ โดยการใช้พลาสมาช่วยให้เกิดกระบวนการไนไตรดิงที่อุณหภูมิต่ำ เหล็กกล้าเครื่องมือ SKD61 ถูกทำความสะอาดโดยใช้พลาสมาไฮโดรเจนเป็นเวลาครึ่งชั่วโมง จากนั้นถูกทำให้ร้อนในสภาวะสุญญากาศที่อุณหภูมิ 450 ^{o}C เป็นเวลาครึ่งชั่วโมง และทำพลาสมาไนไตรดิงต่อเป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนคงที่ เท่ากับ 1000 sccm ผสมกับแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหลต่างกัน คือ 0 300 และ 500 sccm ที่ความดันขณะทำงานเท่ากับ 149 Pa พลาสมาถูกจุดโดยใช้แหล่งจ่ายไฟความถี่ 10 kHz และกำลังไฟฟ้าเฉลี่ย 53 W ได้ทำการตรวจวิเคราะห์สเปกตรัมทางแสงในระหว่างการทำพลาสมาไนไตรดิง พบการคายพลังงานของอะตอมไนโตรเจนที่ความยาวคลื่น 427.33 และ 585.57 nm และอะตอมไฮโดรเจนที่ความยาวคลื่น 434.05 486.14 และ 656.28 nm ได้ใช้เทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์เพื่อตรวจสอบการมีอยู่ของไนโตรเจน พบว่าปริมาณไนโตรเจนมีค่าลดลงเมื่อใช้อัตราการไหลของแก๊ส

ไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น และได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพื่อตรวจสอบโครงสร้างผลึก พบว่าชิ้นงานที่ผ่านการทำพลาสมาไนไตรดิงสามารถตรวจพบเฟส ε-Fe_3N ที่มุม 2θ เท่ากับ 41.17 องศา และเฟส γ′-Fe_4N ที่มุม 47.97 และ 70.2

องศา นอกจากนั้นยังพบเฟส CrN ที่มุม 63.30 องศา ความหนาของชั้นไนไตรด์ถูกตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าเมื่อใช้แก๊สไฮโดรเจนที่ 0 300 และ 500 sccm เกิดการก่อตัวของชั้นไนไตรด์หนาเท่ากับ 184±9.51 μm 93±7.96 μm และ 77±5.56 μm ตามลำดับ ซึ่งทำให้ผิวชิ้นงานมีความแข็งเพิ่มขึ้นจาก 5.43±0.63 GPa เป็น 11.36±1.20 12.17±0.35 และ 7.42±0.62 GPa ตามลำดับ

คำสำคัญ: พลาสมาไนไตรดิงอุณหภูมิต่ำ; เหล็กกล้าเครื่องมือ; SKD61

Abstract

In this research, a nitride layer on tool steel was synthesized using a plasma-assisted nitriding process at low temperatures. Before nitriding, the SKD61 tool steel was cleaned with a hydrogen plasma for half an hour. Then, it was heated in a vacuum with 450 ^{o}C for half an hour and followed by plasma nitriding for 4 hours. The nitrogen flow rate was kept at 1000 sccm and mixed with the hydrogen as a different flow rate of 0, 300, and 500 sccm. The operating pressure was held at 149 Pa. The plasma was generated using a 10 kHz power supply with an average power of 53 W. The optical emission spectra during the plasma nitriding process were analyzed. The atomic nitrogen species were detected at the wavelengths of 427.33 and 585.57 nm. The atomic hydrogens at the wavelengths of 434.05, 486.14, and 656.28 nm also were founded. The energy-dispersive X-ray spectroscopy was used for the elemental analysis of a sample. The atomic nitrogen concentration decrease with the increase of hydrogen flow rate. The structural property of the nitrided specimens was examined using the X-ray diffraction technique. The ε-Fe_3N phase was found corresponding to the 2θ of 41.17, and the γ′-Fe_4N phase was also detected at 47.97 and 70.2. Moreover, the CrN phase arising from the precipitation was identified at 63.30. The thickness of the nitrided layer was estimated from the SEM image. It appears that the nitrogen can diffuse into the specimens up to 184, 93, and 77 μm. The Vicker hardness of the nitrided samples was increased from 5.43±0.63 GPa to 11.36±1.20, 12.17±0.35, and 7.42±0.62 GPa that is corresponding to the hydrogen flow rate of 0, 300, and 500 sccm, respectively.

Keywords: Low-temperature plasma nitriding; Tool steel; SKD61

บทนำ

เหล็กกล้าเครื่องมือ ถูกผลิตขึ้นเพื่อใช้ทำเครื่องมือ ส่วนมากใช้ทำเป็นแม่พิมพ์หรือเครื่องมือสำหรับตัดเฉือนวัสดุอื่น ดังนั้นเหล็กกล้าเครื่องมือจึงต้องมีสมบัติทางด้านความแข็งที่สูง ทนต่อแรงกระแทก และคงความแข็งที่อุณหภูมิสูงได้ เป็นต้น การจำแนกประเภทของเหล็กกล้าเครื่องมือตามมาตรฐาน AISI สามารถแบ่งออกเป็น 6 ประเภท คือ เหล็กกล้าเครื่องมือขึ้นรูปเย็น (W, O, A, D) เหล็กกล้าเครื่องมือทนแรงกระแทก (S) เหล็กกล้าเครื่องมือขึ้นรูปร้อน (H) เหล็กล้าเครื่องมือความเร็วสูง (M, T) เหล็กกล้าแม่พิมพ์ (P) และเหล็กกล้ากลุ่มพิเศษ (L) (Thammachot, 2017)

H13 หรือ SKD61 เป็นเหล็กกล้าเครื่องมือขึ้นรูปร้อนในกลุ่มโครเมียม ที่มีส่วนผสมของธาตุคาร์บอน 0.4 wt.% ซิลิกอน 1 wt.% โครเมียม 5.3 wt.% โมลิบดินัม 1.4 wt.% และวาเนเดียม 1 wt.% โดยประมาณ (Speciality Metals LLC, n.d.) นิยมนำไปใช้ทำเครื่องมืองานร้อนต่าง ๆ เช่น แม่พิมพ์อัดขึ้นรูป หรือแม่พิมพ์ฉีดพลาสติก เป็นต้น การเติมธาตุผสมจำพวก โครเมียม โมลิบดินัม และวาเนเดียม จะช่วยทำให้เกิดเฟสคาร์ไบด์ขึ้นขณะทำเทมเพอร์ (tempering) ซึ่งเป็นเฟสที่จะช่วยลดความอ่อนตัวเนื่องจากอุณหภูมิที่สูงถึง 430 ^{o}C (Thammachot, 2017) ถึงแม้ว่าเฟสคาร์ไบด์จะสามารถคงความแข็งไว้ได้ที่อุณหภูมิสูง แต่ถ้าต้องอยู่ภายใต้ความร้อนสูงมากและเป็นระยะเวลานาน จะส่งผลให้เฟสคาร์ไบด์นั้นละลายจนหมดและเกิดการอ่อนตัวของวัสดุได้ และในบางสภาวะงานที่ต้องรองรับแรงกระแทก ชิ้นส่วนเหล่านั้นมักจะเกิดการแตกร้าวและเสื่อมประสิทธิภาพในที่สุด ดังนั้นจึงมีความคิดที่จะเพิ่มความแข็งให้กับ SKD61 เพื่อเพิ่มขอบเขตการประยุกต์ใช้งานให้กว้างขึ้นและเพื่อยืดอายุการใช้งานด้วยการชุบแข็งที่ผิว (surface hardening)

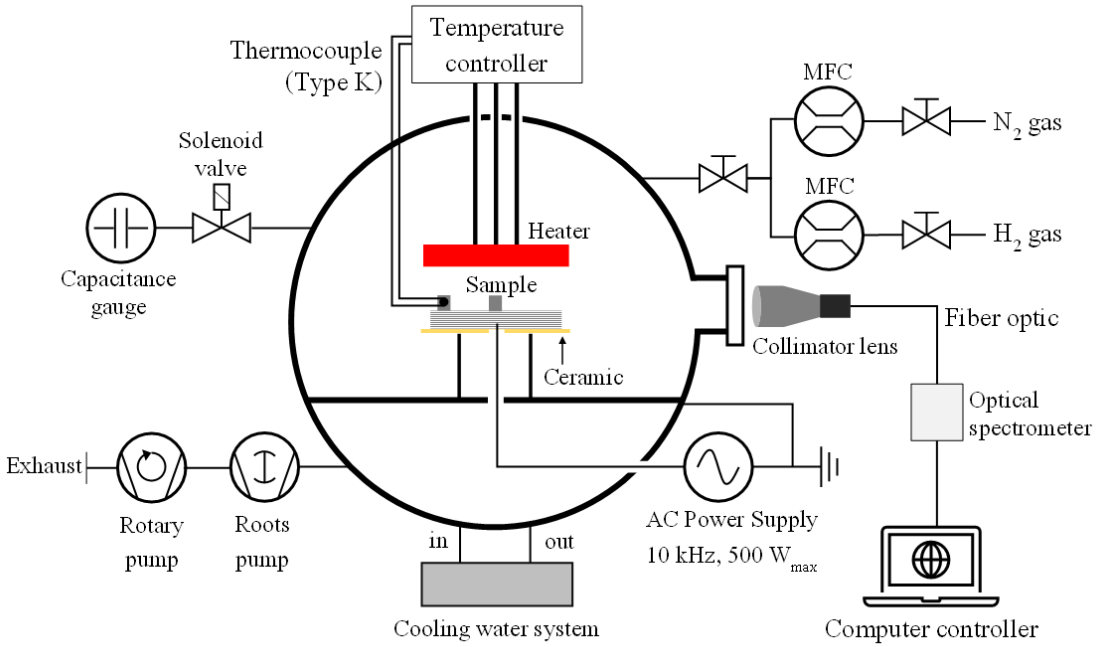
ในงานวิจัยนี้จึงต้องการที่จะเพิ่มความแข็งเชิงผิวให้กับ SKD61 ด้วยกรรมวิธีพลาสมาไนไตรดิง เพื่อสร้างชั้นแข็งที่ผิวของวัสดุในช่วงเฟอร์ไรท์ (Paa-rai, 2005) เนื่องจากเป็นกรรมวิธีที่ใช้พลาสมาเป็นตัวช่วยในการแตกตัวของไนโตรเจน และสร้างชั้นไนไตรด์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าการชุบแข็งที่ผิวแบบอื่น ๆ ที่ต้องใช้อุณหภูมิในกระบวนการอยู่ในช่วง 600 ถึง 1000 ^{o}C (Panfil et al., 2017; Thammachot, 2017; Wu et al., 1999) ถ้าวัสดุได้รับความร้อนที่สูงต่อเนื่องเป็นระยะเวลานาน จะส่งผลให้โครงสร้างผลึกของวัสดุทั้งก้อนเปลี่ยนเป็นเฟสมาร์เทนไซต์ที่มีสมบัติที่แข็งแต่เปราะ (Liu et al., 2020) กระบวนการพลาสมาไนไตรดิง คือการทำให้แก๊สไนโตรเจนเกิดการแตกตัวเป็นไนโตรเจนไอออนและไนโตรเจนอะตอมแล้วเข้าไปจับกับอะตอมของเหล็กที่ผิววัสดุที่อยู่ในเฟสเฟอร์ไรท์ (อุณหภูมิต่ำกว่า 590 ^{o}C) (Thammachot, 2017) ก่อนแพร่เข้าไปด้วยกระบวนการแพร่แบบแทรก (interstitial diffusion) ซึ่งเป็นกระบวนการแพร่ที่อะตอมของไนโตรเจนที่มีขนาดเล็กเคลื่อนที่ไปตามช่องว่างระหว่างอะตอมของเหล็กที่มีขนาดใหญ่ (Callister, 1991) ก่อนจะสร้างพันธะและเกิดเป็นเฟสเหล็กไนไตรด์จนส่งผลให้ผิวชิ้นงานมีความแข็งเพิ่มขึ้นถึง 10 GPa (Díaz-Guillén et al., 2020; Pinedo & Monteiro, 2004)

ในงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ที่จะนำเหล็กกล้าเครื่องมือมาทำพลาสมาไนไตรดิงที่อุณหภูมิต่ำ เพื่อสร้างชั้นไนไตรด์ และปรับปรุงสมบัติเชิงกลให้ดีขึ้น โดยใช้เตาเผาสุญญากาศ (vacuum furnace) โดยใช้อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนคงที่ เท่ากับ 1000 sccm และศึกษาผลของการผสมแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหลต่างกัน คือ 0 300 และ 500 sccm ในระหว่างกระบวนการทำพลาสมาไนไตรดิงได้ตรวจสอบสปีชีส์ที่อยู่ในพลาสมาโดยการตรวจวิเคราะห์สเปกตรัมทางแสง (optical emission spectroscopy: OES) และวัดความหนาของชั้นไนไตรด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope: SEM) ตรวจสอบชนิดของธาตุด้วยเทคนิควิเคราะห์การกระจายพลังงานรังสีเอกซ์ (energy dispersive X-ray spectroscopy: EDS) ตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD) และตรวจวัดความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ (Vickers micro-hardness) และความแข็งตามความลึกระดับนาโนโดยใช้โหมด enhanced stiffness procedure (ESP)

วิธีการทดลอง

การติดตั้งอุปกรณ์

รูปที่ 1 แสดงแผนผังของระบบพลาสมาไนไตรดิง ซึ่งประกอบด้วยภาชนะสุญญากาศทรงกระบอกความจุ 0.16 ลูกบาศก์เมตร ที่มีน้ำหล่อเย็นโดยรอบภาชนะสุญญากาศและสามารถควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ เท่ากับ 15 ^{o}C ตลอดช่วงที่ทำการทดลอง ปั๊มโรตารี (rotary pump: Edward, EH250 PFPE 50 Hz) และปั๊มรูท (roots pump: Edward, E2M40 PFPE) ถูกใช้ในการสร้างสภาวะสุญญากาศ โดยค่าความดันภายในภาชนะสุญญากาศถูกอ่านด้วยเกจวัดความดันแบบคาปาซิแตนซ์ (Inficon AG, CDG100D) ที่สามารถอ่านความดันได้ในช่วง 0.13 Pa ถึง 1.3x10^{5} Pa



รูปที่ 1 แผนผังระบบพลาสมาไนไตรดิง

อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนและแก๊สไฮโดรเจนถูกควบคุมโดยใช้ Mass flow controller โดยแก๊สไนโตรเจน สามารถปรับอัตราการไหลได้ในช่วง 0-1000 sccm (MKS, GV50A) และแก๊สไฮโดรเจนสามารถปรับอัตราการไหลได้ในช่วง 0-500 sccm (MKS, 2179A) ชิ้นงานถูกติดตั้งบนขั้วไฟฟ้าที่ใช้จุดพลาสมา โดยมีแผ่นให้ความร้อน (heater) อยู่ด้านบน หัววัดเทอร์โมคับเปิลชนิด K (K-type thermocouple) ถูกหุ้มด้วยเซรามิคเพื่อป้องกันการถูกรบกวนจากแหล่งจ่ายไฟที่ใช้จุดพลาสมา อุณหภูมิของชิ้นงานถูกควบคุมด้วยชุดควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller) ขั้วไฟฟ้าได้รับกำลังไฟฟ้ามาจากแหล่งจ่ายไฟกระแสสลับความถี่ 10 kHz ซึ่งทำหน้าที่เป็นแหล่งให้พลังงานกับแก๊สในกระบวนการพลาสมาไนไตรดิง เลนส์รวมแสง (collimator lens) ความยาวโฟกัส 10 เซนติเมตร ถูกใช้สำหรับเก็บแสงที่เปล่งออกมาจากพลาสมาและส่งสัญญาณผ่านไฟเบอร์ออปติกเข้าสู้เครื่องวิเคราะห์สเปกตรัมทางแสง (optical spectrometer, AvaSpec-ULS4096CL-EVO) ที่ถูกควบคุมโดยคอมพิวเตอร์เพื่อแสดงและประมวลผลผ่านโปรแกรม AvaSoft 8 ก่อนการใช้งานสเป็กโตรมิเตอร์ความไวของซีซีดี (charge couple device) ในแต่ละพิกเซล จะถูกสอบเทียบ (calibrate) กับสเปกตรัมของแสงที่ปลดปล่อยออกมาจากวัตถุดำ (blackbody radiation) เส้นสเปกตรัมของแสงถูกบันทึกในช่วงความยาวคลื่น 300-900 nm ใช้ระยะเวลาเก็บแสง 500 ms และเฉลี่ย 3 ครั้ง ลักษณะเส้นสเปกตรัมของแสงที่บันทึกได้จะถูกนำมาจำแนก (identified) เป็นชนิดของสปีชีส์โดยใช้ฐานข้อมูลจากออนไลน์จาก NIST Atomic Spectra Database Lines Data (Kramida et al., 2020)

การทำพลาสมาไนไตรดิง

ในงานวิจัยนี้ ได้ใช้เหล็กกล้าเครื่องมือในกลุ่ม SKD61 หรือ H13 ที่มีลักษณะเป็นเม็ดทรงกระบอก ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร สูง 20 มิลลิเมตร เป็นตัวอย่างที่ใช้ในการทำพลาสมาไนไตรดิง ชิ้นงานถูกทำความสะอาดด้วยสารละลายอะซิโตนโดยการสั่นในเครื่องอัลตราโซนิค เป็นเวลา 10 นาที และสารละลายเมทานอล 10 นาที 3 รอบ ที่อุณหภูมิ 50 ^{o}C จากนั้นชิ้นงานจะถูกเป่าให้แห้งด้วยลมร้อนทันที แล้วนำเข้าภาชนะสุญญากาศ ต่อมาจึงสูบอากาศออกจากภาชนะสุญญากาศให้ได้ความดันฐานที่ 0.13 Pa จากนั้นชิ้นงานจะถูกทำความสะอาดด้วยพลาสมาไฮโดรเจน เป็นเวลา 30 นาที ที่กำลังไฟฟ้า 75 W โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 500 sccm ที่ความดัน 16 Pa ต่อด้วยการอุ่นร้อนชิ้นงานที่อุณหภูมิ 450 ^{o}C เป็นเวลา 30 นาที จึงเริ่มกระกวนการพลาสมาไนไตรดิงต่อที่อุณหภูมิเดียวกันโดยใช้แก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหล 1000 sccm และใช้แก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหลแตกต่างกัน 3 ค่า คือ 0 300 และ 500 sccm เป็นเวลา 240 นาที ที่กำลังไฟฟ้า 53 W ซึ่งจะใช้รหัสแทนเงื่อนไขการทำพลาสมาไนไตรดิงเป็น H0 H300 และ H500 ตามลำดับ ความดันขณะทำพลาสมาไนไตรดิงถูกควบคุมไว้ที่ 149 Pa ในขั้นตอนสุดท้ายชิ้นงานถูกทำให้เย็นตัวลงอย่างช้า ๆ มาที่อุณหภูมิห้องจึงนำออกจากภาชนะสุญญากาศ เงื่อนไขการทำพลาสมาไนไตรดิงแสดงดังตารางที่ 1 ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วกำลังขณะทำความสะอาดด้วยพลาสมาและขณะทำพลาสมาไนไตรดิงถูกวัดโดยใช้หัววัดแรงดันสูง (Keysight N2771B, CA 95403-1738) หลังจากนั้นสำหรับการตรวจวิเคราะห์ความหนาโดยใช้ภาพถ่าย SEM ชิ้นงานจะถูกขัดผิวหน้าด้วยกระดาษทรายไล่ระดับจากเบอร์ P200 ถึง P2500 จากนั้นขัดเงาด้วยผงอะลูมินาขนาด 0.5 μm และ 0.05 μm ตามลำดับ และนำไปกัดผิวหน้าด้วยกรดไนตริกความเข้มข้น 10% เป็นเวลา 90 วินาที ในขณะที่ชิ้นงานอีกชุดหนึ่งจะถูกนำไปตรวจวิเคราะห์สมบัติความแข็ง วิเคราะห์การเกิดเฟสเหล็กไนไตรด์ ต่อไป ชิ้นงานควบคุมและชิ้นงานที่ผ่านการทำพลาสมาไนไตรดิงได้ถูกตรวจวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของพื้นผิวโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Hitachi, TM4000) ตรวจสอบชนิดของธาตุโดยใช้เครื่องวิเคราะห์การกระจายพลังงานรังสีเอกซ์ (FEI, Quanta 450) ตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (Bruker, D8 Advance) ตรวจวัดความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ (Economical manual micro Vickers hardness tester, HV-1000 series) และตรวจวัดความแข็งตามความลึกโดยใช้เครื่อง Nanoindentor (Fischer, FISCHERSCOPE HM2000)

ตารางที่ 1 ตัวแปรที่ใช้ในกระบวนการพลาสมาไนไตรดิง

Parameters	Plasma cleaning	Preheating	Plasma nitriding	Cool down
Operate pressure (Pa)	16	0.7	149	0.7
Voltage (V_{rms})	475±15	-	220, 240, 340	-
Average power (W)	~ 75	-	~ 53	-
H_2 flow rate (sccm)	500	-	0, 300, 500	-
N_2 flow rate (sccm)	-	-	1000	-

Operated time (min)	30	30	240	240

ผลการทดลองและการวิจารณ์

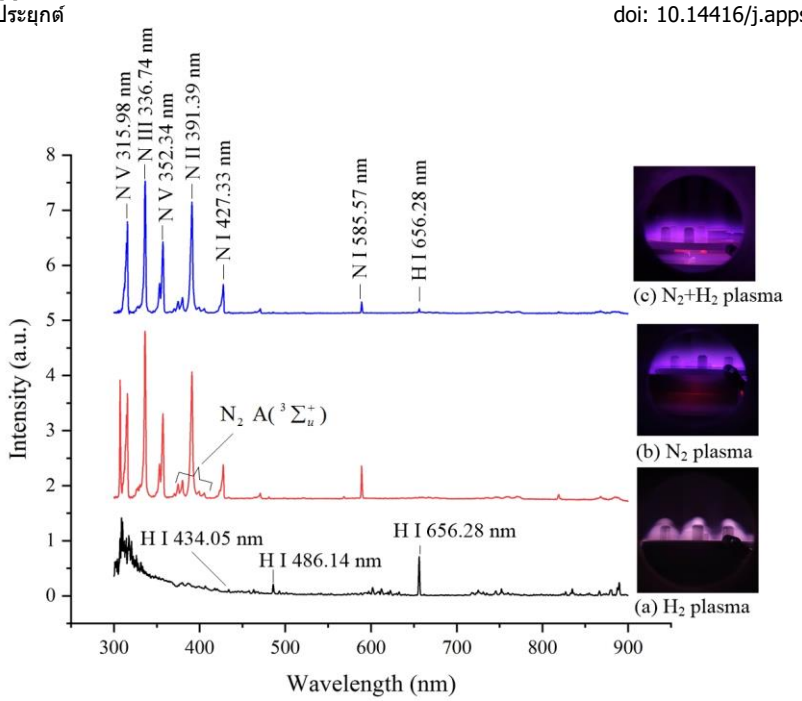
การวิเคราะห์สเปกตรัมทางแสงด้วยเทคนิค OES

การวิเคราะห์สเปกตรัมของแสงที่ปลดปล่อยออกมาจากพลาสมาเป็นเทคนิคที่ใช้ตรวจสอบชนิดของสปีชีส์ที่อยู่ในพลาสมาในระหว่างขั้นตอนการทำพลาสมาไนไตรดิง ทั้งนี้ยังสามารถนำข้อมูลที่วัดได้มาวิเคราะห์หาอุณหภูมิของอิเล็กตรอนได้โดยที่ไม่เป็นการรบกวนต่อระบบ (Chingsungnoen et al., 2007) เทคนิคการวิเคราะห์สเปกตรัมอาศัยหลักการเปล่งแสงของอะตอมหรือโมเลกุลที่อยู่ในสถานะกระตุ้น ซึ่งเกิดจากการคายพลังงานของอิเล็กตรอนที่อยู่ในระดับพลังงานสูงเปลี่ยนสถานะกลับมาที่ระดับพลังงานต่ำกว่า ความยาวคลื่นของโฟตอนที่คายพลังงานออกมาสามารถนำไปจำแนกเป็นชนิดของสปีชีส์และความเข้มเส้นสเปกตรัมจะแปรผันโดยตรงกับความหนาแน่นของสปีชีส์นั้น ๆ ดังแสดงตามรูปที่ 2 เส้นสเปกตรัม (a) เกิดจากการเปล่งแสงของพลาสมาไฮโดรเจนในขั้นตอนการทำความสะอาดผิวและกำจัดชั้นออกไซด์ เส้นสเปกตรัมที่ความยาวคลื่น 434.05 486.14 656.28 nm สอดคล้องกับการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนในอะตอมไฮโดรเจนจากระดับพลังงาน 5 4 3 กลับลงมาที่ระดับพลังงาน 2 ตามลำดับ แสงพลาสมามีลักษณะเป็นสีชมพูเนื่องจากเส้นสเปกตรัมสีแดงความยาวคลื่น 656.28 nm มีความเข้มมากกว่าเส้นอื่น ๆ นั่นเอง อะตอมไฮโดรเจนมีส่วนสำคัญอย่างมากในการลดความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนที่หลงเหลืออยู่ (residue oxygen gas) ในระบบสุญญากาศ เนื่องจากทั้งอะตอมไฮโดรเจนและออกซิเจนที่เกิดจากการแตกตัวเป็นพลาสมา สามารถรวมตัวกันเป็นไอน้ำ (H_2O) จึงถูกปั๊มสุญญากาศดูดออกไปจากภาชนะสุญญากาศ ปริมาณออกซิเจนที่ลดลงจะลดการเกิดชั้นออกไซด์ที่บริเวณผิวชิ้นงานในระหว่างการทำพลาสมาไนไตรดิง ทำให้อะตอมของไนโตรเจนสามารถแพร่เข้าในในผิวชิ้นงานได้ง่ายขึ้น เนื่องจากไอออนถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าที่บริเวณชีสต์ ชิ้นงานที่วางอยู่ที่ขั้วกำลังจึงถูกระดมชนด้วยไอออนไฮโดรเจน (H^+) ขบวนการนี้สามารถทำให้อะตอมของออกซิเจนที่อยู่ในชั้นโลหะออกไซด์ (metal oxide) หลุดออกเปลี่ยนเป็นสถานะแก๊สและถูกปั๊มสุญญากาศดูดออกไปในที่สุด ตัวอย่างของสมการการกำจัดชั้นโลหะออกไซด์โดยใช้พลาสมาไฮโดรเจน แสดงได้ตามสมการที่ 1

$$FeO + 2H \rightarrow H_2O + Fe \quad \ldots(1)$$

ตามรูปที่ 2 เส้นสเปกตรัม (b) เกิดจากการเปล่งแสงของพลาสมาไนโตรเจนในระหว่างขั้นตอนการทำพลาสมาไนไตรดิงของชิ้นงาน H0 จะเห็นว่าแสงพลาสมามีสีออกไปทางสีน้ำเงินเนื่องจากเส้นสเปกตรัมส่วนใหญ่ที่พบมีความยาวคลื่นน้อยกว่า 450 nm พบพีคของอะตอมไนโตรเจนที่อยู่ในสถานะกระตุ้น N I N II N III และ N V นอกจากนั้นยังพบพีคของโมเลกุลไนโตรเจนในสถานะกระตุ้น $N_2\ A(^3\sum_u^+)$ ซึ่งเป็นอนุมูล (radical) ที่มักพบจากการแตกตัวของแก๊สไนโตรเจน (Uhm, 2015) สปีชีส์เหล่านี้มีบทบาทสำคัญต่อการเกิดปฏิกิริยาของเหล็กไนไตร์ที่ผิว (สมการที่ 2) ตามแบบจำลองของโกเบล (Koebel's model) (Bernal, 2006)

$$N + Fe \rightarrow FeN \quad \ldots(2)$$



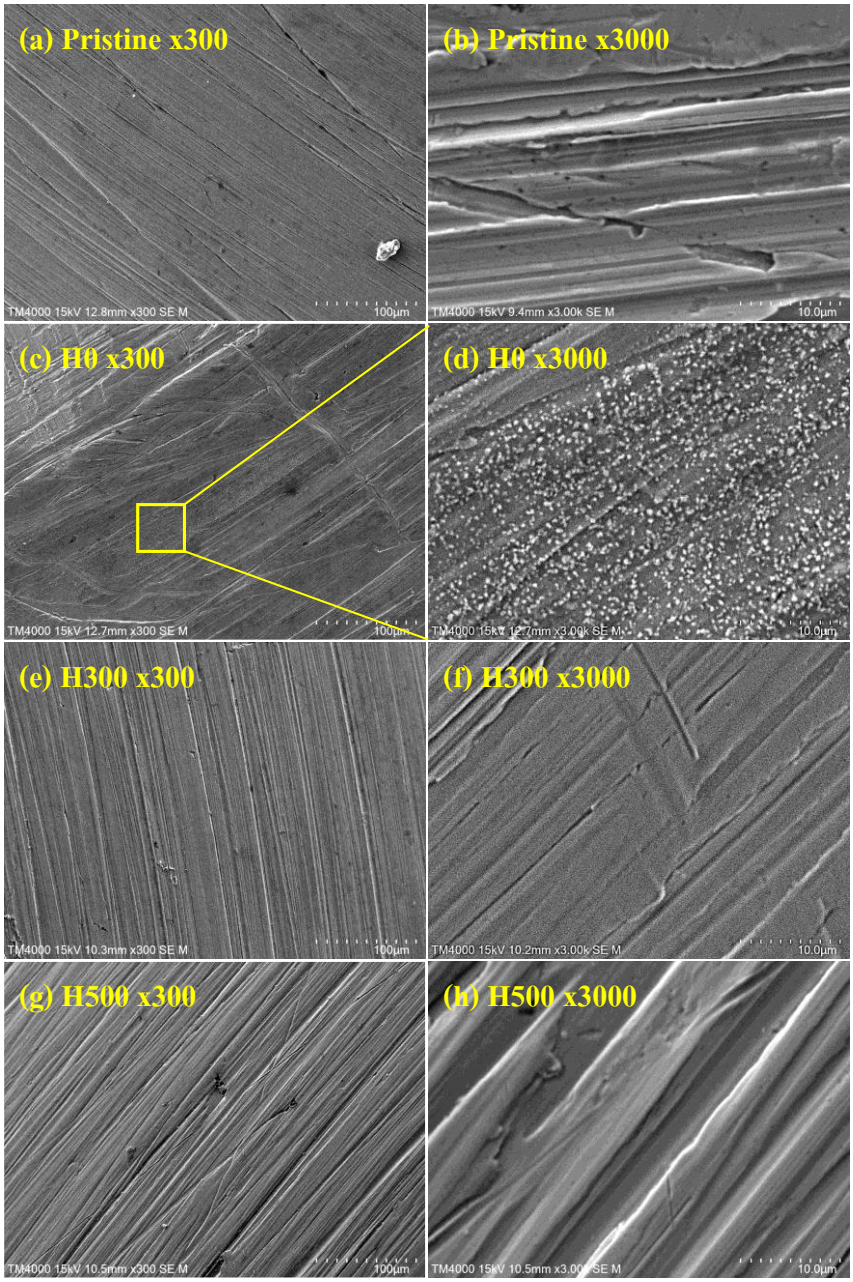
รูปที่ 2 สเปกตรัมของแสงที่เปล่งออกมาจาก (a) พลาสมาไฮโดรเจน (b) พลาสมาไนโตรเจน และ (c) พลาสมาไนโตรเจนผสมไฮโดรเจน

ตามรูปที่ 2 เส้นสเปกตรัม (c) เกิดจากการเปล่งแสงของพลาสมาไนโตรเจนผสมไฮโดรเจนในระหว่างขั้นตอนการทำพลาสมาไนไตรดิงของชิ้นงาน H500 (N_2 = 1000 sccm + H_2 = 500 sccm) จะเห็นว่าพบพีคของอะตอมและโมเลกุลไนโตรเจนที่อยู่ในสถานะกระตุ้น แสงพลาสมามีลักษณะเป็นสีม่วงอมชมพูเนื่องจากยังพบพีคของอะตอมไฮโดรเจนที่ความยาวคลื่น 656.28 nm ซึ่งเป็นแสงสีแดงแต่ความเข้มพีคน้อยมากเนื่องจากแสงที่เปล่งออกมาจากพลาสมาไนโตรเจนมีความเข้มมากกว่า และเนื่องจากอะตอมไฮโดรเจนมีขนาดเล็กและมีมวลน้อย จึงทำให้แก๊สไนโตรเจนสามารถพาอะตอมของไฮโดรเจนออกไปจากระบบได้มาก ซึ่งส่งผลให้อะตอมของไฮโดรเจนหลงเหลือภายในภาชนะสุญญากาศน้อยกว่าในกระบวนการทำความสะอาดด้วยพลาสมา

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM และองค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค EDS

เทคนิคสเปกโทรเมตรีรังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงาน หรือเรียกสั้น ๆ ว่าเทคนิค EDS เป็นการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุที่ใช้ร่วมกับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รูปที่ 3 (a) และ 3 (b) แสดงภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 300 และ 3000 เท่า ของผิวชิ้นงาน SKD61 ที่ไม่ผ่านการทำพลาสมาไนไตรดิง (Pristine) ซึ่งจะสังเกตเห็นความขรุขระของผิวชิ้นงานที่เกิดจากการตัดและขัดขึ้นรูปชิ้นงานได้อย่างชัดเจน รูปที่ 3 (c) และ 3 (d) แสดงผิวชิ้นงานที่ผ่านการทำพลาสมาไนไตรดิงโดยใช้แก๊ส N_2 1000 sccm รูปที่ 3 (e) และ 3 (f) แสดงผิวชิ้นงานที่ผ่านการทำพลาสมาไนไตรดิงโดยใช้แก๊ส N_2 1000 sccm และ H_2 300 sccm และ รูปที่ 3 (g) และ 3 (h) แสดง

ผิวชิ้นงานที่ผ่านการทำพลาสมาไนไตรดิงโดยใช้แก๊ส N_2 1000 sccm และ H_2 500 sccm เมื่อเปรียบเทียบสัณฐานวิทยาของพื้นผิวชิ้นงาน H0 ที่ไม่มีส่วนผสมของแก๊สไฮโดรเจนในพลาสมา พบว่าผิวชิ้นงานมีเม็ดเกรนกระจายทั่วทั้งพื้นผิวชั้นนอก (รูปที่ 3 (d)) ซึ่งน่าจะเกิดจากการไม่มีไอออนไฮโดรเจนมาช่วยกำจัดชั้นออกไซด์ จึงทำให้อะตอมของไนโตรเจนแพร่เข้าไปที่ผิวชิ้นงานได้ช้าลง เกิดการออกันของอะตอมไนโตรเจนที่ผิว ในขณะเดียวกันไนโตรเจนไอออนที่ระดมชนพื้นผิวทำให้อะตอมของเหล็กหลุดออกและตกกลับไปที่พื้นผิว และฟอร์มตัวกับอะตอมไนโตรเจนเกิดเป็นอนุภาคนาโนไนไตรด์ (nitride nano-particle) (Díaz-Guillén et al., 2020) ที่สามารถรวมตัวกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ได้ง่ายภายใต้อุณหภูมิสูง (She et al., 2013) จะมีลักษณะเป็นชั้นสีขาว (white layer) ซึ่งโดยทั่วไปจะประกอบไปด้วยเฟส ε-Fe_3N และเฟส γ′-Fe_4N (Bernal, 2006) และเป็นชั้นที่มีสมบัติต้านทานการสึกหรอและมีความแข็งสูงแต่เปราะ (Aghajani & Behrangi, 2017) ในขณะที่ชิ้นงาน H300 และ H500 มีส่วนผสมของแก๊สไฮโดรเจนในพลาสมาจะพบว่าไม่มีเม็ดเกรนที่บริเวณผิว ซึ่งน่าจะเกิดชั้นสีขาวน้อยมาก (Díaz-Guillén et al., 2020) เนื่องจากไฮโดรเจนไอออนมีส่วนช่วยในกำจัดชั้นออกไซด์ทำให้อะตอมไนโตรเจนสามารถแพร่เข้าไปในเนื้อชิ้นงานได้ดีขึ้น จึงไม่เกิดการรวมตัวกันของอนุภาคนาโนไนไตรด์เป็นอนุภาคขนาดใหญ่

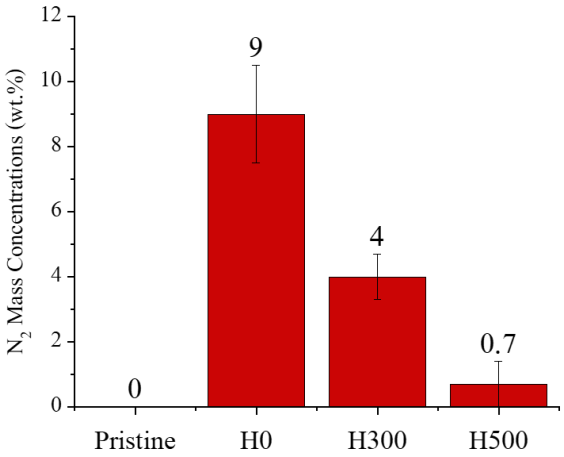


รูปที่ 3 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 300 และ 3000 เท่า ของชิ้นงาน SKD61 (a),(b) ควบคุม (Pristine) (c),(d) ทำพลาสมาไนไตรดิงโดยใช้แก๊ส N_2 1000 sccm (H0) (e),(f) N_2 1000 sccm และ H_2 300 sccm (H300) (g),(h) N_2 1000 sccm และ H_2 500 sccm (H500)

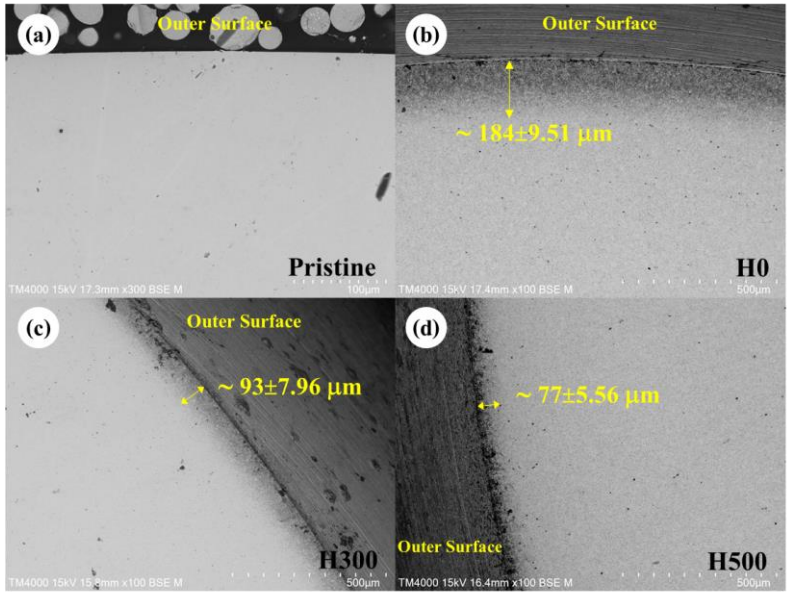
องค์ประกอบของธาตุเชิงผิวของแต่ละชิ้นงานแสดงได้ดังตารางที่ 2 โดยที่ปริมาณไนโตรเจนที่พื้นผิวมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น แสดงดังกราฟในรูปที่ 4 ซึ่งสามารถอธิบายได้ในเชิงพฤติกรรมของพลาสมา คือ แม้ว่าไอออนไฮโดรเจนจะมีบทบาทสำคัญในการกำจัดชั้นออกไซด์ แต่เมื่อปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนมากขึ้น ทำให้มีโอกาสมากขึ้นที่อะตอมไฮโดรเจนและไอออนไฮโดรเจนจะเกิดการก่อตัวกับอะตอมไนโตรเจนที่บริเวณผิวและเปลี่ยนเป็นแก๊สแอมโมเนีย (NH_3) ทำให้สัดส่วนอะตอมไนโตรเจนลดลง ซึ่งจะส่งผลให้อัตราการแพร่ของอะตอมไนโตรเจนเข้าไปในเนื้อชิ้นงานลดลง และส่งผลไปถึงการก่อตัวของเฟสไนไตรด์ที่ลดลงไปด้วย โดยสังเกตได้จากภาพถ่ายภาคตัดขวาง SEM ที่กำลังขยาย 100 เท่า ในโหมด back scattered electron (BSE) บริเวณขอบของชิ้นงานที่ถูกขัดผิวหน้าออก ดังรูปที่ 5 จะพบว่าความหนาของชั้นไนไตรด์มีค่าลดลงจาก 184±9.51 μm เป็น 93±7.96 μm และ 77±5.56 μm เมื่อเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจน เป็น 300 และ 500 sccm ตามลำดับ

ตารางที่ 2 เปอร์เซ็นต์ธาตุโดยน้ำหนักของชิ้นงาน SKD61 ก่อนและหลังการทำพลาสมาไนไตรดิง

รหัส	Elementary concentration (wt.%)							
	Fe	**C**	**Cr**	**Mo**	**Si**	**V**	**O**	**N**
Pristine	82.0±0.9	8.7±0.8	4.9±0.1	1.2±0.1	0.8±0.1	0.8±0.04	0.6±0.6	-
H0	72.7±1.0	6.6±0.8	4.0±0.8	1.0±0.04	0.6±0.1	0.7±0.04	4.2±0.3	9.0±1.5
H300	80.9±1.0	5.5±0.5	4.9±0.04	1.4±0.1	0.8±0.1	0.8±0.04	0.8±0.8	4.0±0.7
H500	82.8±1.1	5.8±1.2	4.7±0.1	1.6±0.2	0.8±0.1	0.8±0.1	1.9±0.1	0.7±0.7



รูปที่ 4 ปริมาณไนโตรเจนโดยน้ำหนักตามเงื่อนไขการทำพลาสมาไนไตรดิงที่ต่างกัน

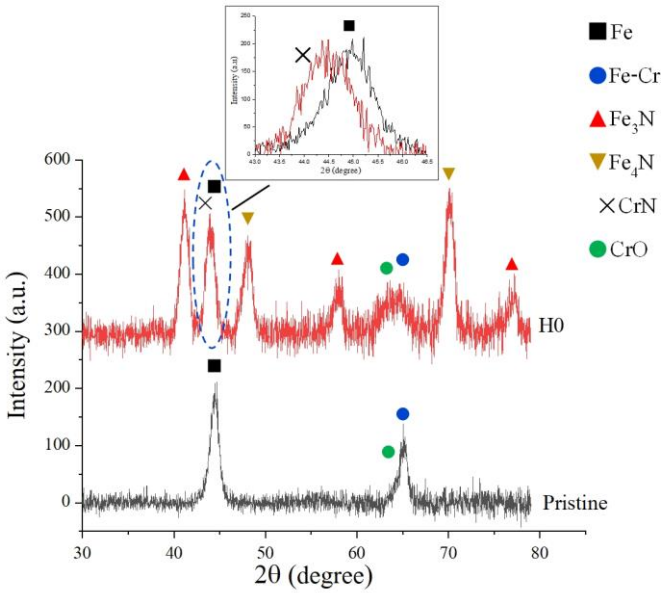


รูปที่ 5 ภาพถ่ายภาคตัดขวางในโหมด BSE ที่กำลังขยาย 100 เท่า ของชิ้นงาน SKD61 (a) ควบคุม (Pristine) (b) H0 (c) H300 และ (d) H500

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาองค์ประกอบและโครงสร้างของ SKD61 ทั้งที่ผ่านและไม่ผ่านการทำพลาสมาไนไตรดิง เพื่อตรวจสอบการก่อตัวของชั้นไนไตรด์ ใช้มุม 2θ ในช่วง 30 ถึง 80 องศา ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ดังรูปที่ 6 เมื่อเปรียบเทียบตำแหน่งพีคกับฐานข้อมูล JCPDs ที่ปรากฏอยู่ในงานวิจัยของ Farghali & Aizawa, 2018; Huang et al., 2021; Keddam et al., 2005; Nascimento et al., 2009; Paa-rai, 2005; และ Xi et al., 2008 พบว่าชิ้นงานที่ไม่ผ่านการทำพลาสมาไนไตรดิงปรากฏพีคของเหล็กที่ตำแหน่งมุมเลี้ยวเบน 44.47 องศา พีคของ Fe-Cr ตำแหน่งมุมการเลี้ยวเบน 65.1 องศา และพบการเกิดโครเมียมออกไซด์ (CrO) ที่ตำแหน่งมุมการเลี้ยวเบน 63.3 องศา ในส่วนของชิ้นงานที่ผ่านการทำพลาสมาไนไตรดิงปรากฏพีคของเฟส ε-Fe_3N ที่ตำแหน่งมุมการเลี้ยวเบน 41.17 58.0 และ 77.0 องศา ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกแบบ HCP (hexagonal close-packed) พบเฟส γ'-Fe_4N ที่เป็นโครงสร้างแบบ FCC (face-center cubic) ปรากฏที่ตำแหน่งมุมการเลี้ยวเบน 47.97 และ 70.20 องศา ซึ่งทั้งสองเฟสนี้แสดงถึงการเกิดชั้นสีขาวที่บริเวณผิวชั้นนอก นอกจากนั้นยังพบการตกตะกอนของเฟส CrN ที่ตำแหน่งมุมการเลี้ยวเบน 43.9 องศา ดังแสดงตามภาพประกอบของรูปที่ 6 การตกตะกอนของโลหะไนไตรด์เหล่านี้มักเกิดขึ้นที่บริเวณขอบเกรนในชั้นใต้ชั้นสีขาว หรือเรียกชั้นนี้ว่าชั้นการแพร่ (diffusion layer) ซึ่งมีความสำคัญอย่างมากในการเพิ่มความแข็งที่ผิวให้กับชิ้นงาน (Aghajani & Behrangi, 2017) และจะสังเกตเห็นว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ H0 จะพบชั้นโครเมียมออกไซด์ที่ผิวสูงขึ้นจากชิ้นงานควบคุม (Pristine) ที่มุมการเลี้ยวเบน 63.3 องศา

ซึ่งนั้นน่าจะเกิดจากการที่เงื่อนไขการทำพลาสมาไนไตรดิง H0 ไม่ได้ใช้แก๊สไฮโดรเจนช่วยในการกำจัดชั้นออกไซด์ดังกล่าว

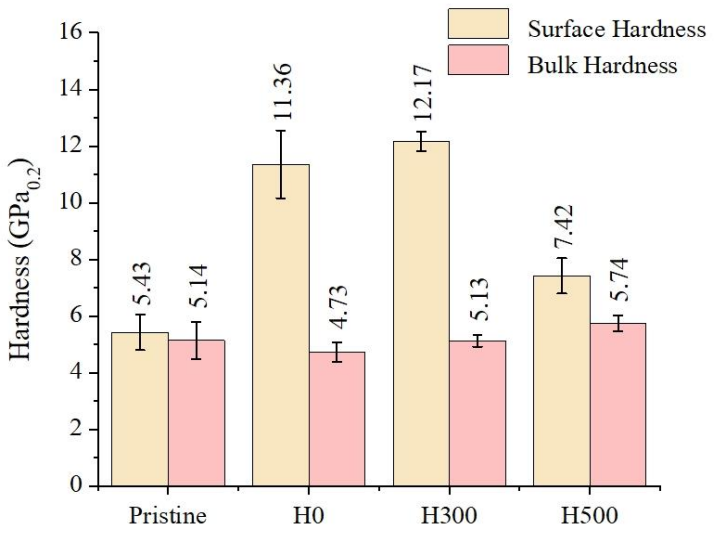


รูปที่ 6 เปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของชิ้นงาน SKD61 ที่ไม่ผ่านและผ่านการทำพลาสมาไนไตรดิง

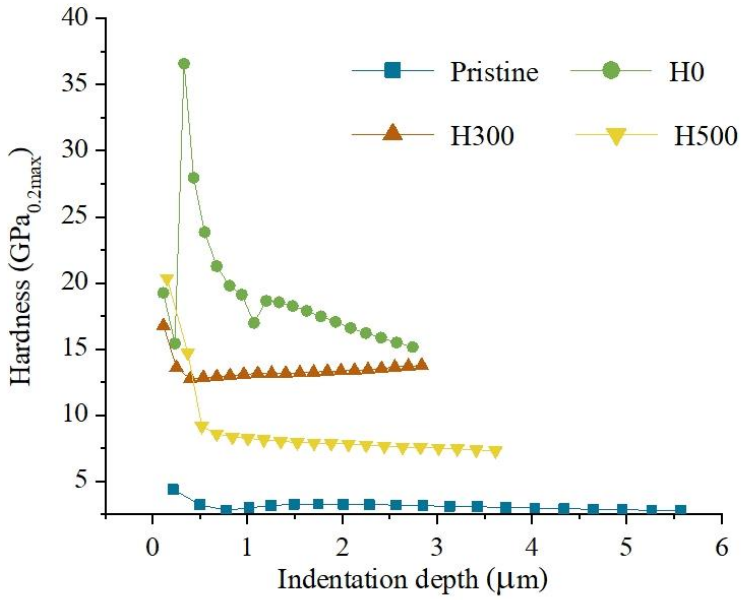
การวิเคราะห์ความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์

ได้ทำการวัดความแข็งของชิ้นงาน SKD61 ที่ไม่ผ่านและผ่านการทำพลาสมาไนไตรดิง รูปที่ 7 เป็นผลการทดสอบความแข็งระดับจุลภาค (microhardness) แบบวิกเกอร์ ใช้แรงกด 0.2 kgf หรือ 2 N กดผ่านหัวกดที่ทำด้วยเพชรรูปพิรามิดฐานสี่เหลี่ยมจัตุรัส มุมรวมที่ปลายหัวกด 136° โดยที่ชิ้นงานหนึ่งชิ้นจะถูกวัดความแข็งในบริเวณที่โดนพลาสมาไนไตรดิง (ด้านบน) และบริเวณที่ไม่โดนพลาสมาไนไตรดิง (ฐานด้านล่าง) แต่ละชิ้นทำการวัดทั้งหมด 5 จุดที่แตกต่างกันแล้วหาค่าเฉลี่ย พบว่าชิ้นงานควบคุม (Pristine) มีค่าความแข็งเฉลี่ยเท่ากับ 5.43±0.63 GPa เมื่อทำพลาสมาไนไตรดิงที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้แก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหล 1000 sccm ความแข็งเพิ่มขึ้นเป็น 11.36±1.20 GPa และเมื่อผสมแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 300 sccm ความแข็งมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเป็น 12.17±0.35 GPa แต่เมื่อเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนเป็น 500 sccm ค่าความแข็งกลับลดลงเหลือ 7.42±0.62 GPa ในขณะที่ฐานด้านล่างชิ้นงานเป็นบริเวณที่ไม่ได้สัมผัสกับแก๊สและพลาสมา ค่าความแข็งภายใน (bulk hardness) จึงมีค่าใกล้เคียงกับชิ้นงานควบคุมที่ไม่ได้ผ่านการทำพลาสมาไนไตรดิง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการทำพลาสมาไนไตรดิงสามารถเพิ่มความแข็งเชิงผิว (surface hardness) ของชิ้นงานโดยที่ไม่ได้ไปทำให้ความแข็งและความเหนียวภายในชิ้นงานเปลี่ยนแปลง การใช้แก๊สไฮโดรเจนที่มากเกินไป (ชิ้นงาน H500) จะลดอัตราการแพร่ของอะตอมไนโตรเจนส่งผลให้ความหนาของชั้นไนไตรด์ลดลง ความแข็งเชิงผิวของชิ้นงานจึงลดลง

 doi: 10.14416/j.appsci.2021.02.019



รูปที่ 7 ความแข็งแบบวิกเกอร์ที่ผิวด้านบนและฐานด้านล่างของชิ้นงานที่ผ่านและไม่ผ่านการทำพลาสมาไนไตรดิง



รูปที่ 8 ความแข็งแบบวิกเกอร์ตามความลึกของชิ้นงานที่ผ่านและไม่ผ่านการทำพลาสมาไนไตรดิง

รูปที่ 8 แสดงความแข็งแบบวิกเกอร์ตามความลึกของชิ้นงานที่ผ่านและไม่ผ่านการทำพลาสมาไนไตรดิง วัดโดยการใช้โหมด ESP ซึ่งเป็นการเพิ่มแรงกด (load) และลดแรงกด (unload) เป็นช่วง ๆ จาก 0.1 N จนถึง 2.0 N ใช้การเพิ่มขึ้นครั้งละ 0.1 N ในทุกค่าแรงกดเครื่อง Nanoindentor จะแสดงค่าความแข็งที่สอดคล้องกับความลึก (depth) ออกมา ผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้แรงกดถึงค่าสูงสุด 2 N ความแข็งของชิ้นงานที่ผ่านการทำพลาสมาไนไตรดิง H0 และ H300 มีค่าใกล้เคียงกัน ในขณะที่ชิ้นงาน H500 มีค่าความแข็งลดลง ซึ่งสอดคล้องกับค่าความแข็งระดับจุลภาคในรูปที่ 7 และที่แรงกดเท่ากันผิวชิ้นงานที่อ่อนกว่าหัวกดจะลงไปได้ลึกมากกว่า ซึ่งจะเห็นว่าชิ้นงานที่ไม่ผ่านการทำพลาสมาไนไตรดิง (Pristine) ที่ โหลด 2 N ตำแหน่งหัวกดจะลึกลงไปจากผิวถึงประมาณ 5.6 μm และความแข็งที่บริเวณผิวในช่วงความลึกน้อยกว่า 0.5 μm จะมีค่าสูงกว่าภายใน เป็นผลมาจากชั้นสีขาว (white layer) ที่เกิดขึ้นบริเวณผิวโดยธรรมชาติระหว่างกระบวนการไนไตรดิง ซึ่งโดยทั่วไปแล้วชั้นสีขาวจะมีความแข็งมากกว่าชั้นการแพร่ (diffusion layer) เล็กน้อย และจะลดลงเรื่อย ๆ ตามความลึก (Bernal, 2006) ดังนั้นในช่วงแรงกดที่มีค่าน้อย ๆ ชิ้นงาน H0 จึงมีความแข็งมากกว่าชิ้นงาน H300 และ H500 ซึ่งเป็นผลมาจากความหนาของชั้นสีขาวที่มากกว่าชิ้นงานอื่น ๆ นั่นเอง

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ทำการเพิ่มความแข็งที่ผิวให้กับเหล็กกล้าเครื่องมือ SKD61 ด้วยการทำพลาสมาไนไตรดิงที่อุณหภูมิต่ำ (450 °C) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนคงที่ เท่ากับ 1000 sccm ผสมกับแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหลต่างกัน คือ 0 300 และ 500 sccm พลาสมาถูกจุดโดยใช้แหล่งจ่ายไฟความถี่ 10 kHz ได้ทำการตรวจวิเคราะห์สเปกตรัมทางแสงในระหว่างการทำพลาสมาไนไตรดิง พบอะตอมไนโตรเจนและไฮโดรเจนที่สถานะกระตุ้น อะตอมไนโตรเจนมีบทบาทสำคัญในการก่อตัวของเหล็กไนไตรด์ ขณะที่ไอออนไฮโดรเจนมีส่วนสำคัญในการกำจัดชั้นโลหะออกไซด์ที่ผิวชิ้นงาน และสามารถจับกับอะตอมไนโตรเจนเกิดเป็นแก๊สแอมโมเนีย การใช้แก๊สไนโตรเจน 1000 sccm และแก๊สไฮโดรเจน 300 sccm ทำให้ชิ้นงานที่ผ่านการทำพลาสมาไนไตรดิงมีความแข็งที่ผิวเพิ่มขึ้นสูงสุดถึงประมาณ 12.17 GPa โดยที่ไม่มีเม็ดเกรนขนาดเล็กกระจายทั่วทั้งพื้นผิวชั้นนอก ผลการวัดความแข็งตามความลึก พบว่าความแข็งมีค่าสูงสุดที่ผิวด้านนอกและมีแนวโน้มลดลงเรื่อย ๆ ตามความลึก นั่นหมายถึง การทำพลาสมาไนไตรดิงมีผลทำให้ความแข็งที่ผิวเพิ่มขึ้นจริง แต่ยังคงสมบัติความเหนียวของเนื้อชิ้นงานเดิมไว้ได้ และได้ทำการตรวจสอบการแพร่ของอะตอมไนโตรเจนโดยใช้เทคนิค EDS พบว่าที่ผิวมีปริมาณไนโตรเจนเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน ผลจากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิค XRD พบเฟส ε-Fe_3N และ γ′-Fe_4N และการตกตะกอนของ CrN ซึ่งเป็นการยืนยันการมีอยู่ของชั้นไนไตรด์ และโดยทั่วไปแล้วความแข็งที่ผิวจะสอดคล้องกับความหนาของชั้นไนไตรด์ จึงมีการตรวจสอบความหนาของชั้นไนไตรด์จากภาพถ่ายภาคตัดขวาง SEM พบความหนาของชั้นไนไตรด์เป็น 184±9.51 μm เป็น 93±7.96 μm และ 77±5.56 μm สอดคล้องกับอัตราการไหลแก๊สไฮโดรเจน 0 300 และ 500 sccm ตามลำดับ ซึ่งความหนาของชั้นไนไตรด์มี

แนวโน้มลดลงตามปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้น แต่ยังคงมีความแข็งสูงกว่าชิ้นงานที่ไม่ผ่านการทำพลาสมาไนไตรดิง

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนส่วนหนึ่งจากศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ (ThEP-61-EQP-MSU2)

เอกสารอ้างอิง

Aghajani, H., & Behrangi, S. (2017). *Plasma Nitriding of Steels*. Springer International, Cham, Switzerland. https://doi.org/10.1007/978-3-319-43068-3

Bernal, A. (2006). Investigation on Nitriding with Enphasis in Plasma Nitriding Process, Current technology and equipment. *Royal Institute of Technology-KTH*, *1*(1), 1–37.

Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (1991). *Materials science and engineering: An introduction* (8th ed.). John Wiley & Sons, Inc., United States of America.

Chingsungnoen, A., Wilson, J. I. B., Amornkitbamrung, V., Thomas, C., & Burinprakhon, T. (2007). Spatially resolved atomic excitation temperatures in CH_4/H_2 and C_3H_8/H_2 RF discharges by optical emission spectroscopy. *Plasma Sources Science and Technology*, *16*(3), 434–440. https://doi.org/10.1088/0963-0252/16/3/002

Díaz-Guillén, J. C., Naeem, M., Hdz-García, H. M., Acevedo-Davila, J. L., Díaz-Guillén, M. R., Khan, M. A., Iqbal, J., & Mtz-Enriquez, A. I. (2020). Duplex plasma treatment of AISI D2 tool steel by combining plasma nitriding (with and without white layer) and post-oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 385, 125420. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125420

Farghali, A., & Aizawa, T. (2018). Nitrogen supersaturation process in the AISI420 martensitic stainless steels by low temperature plasma nitriding. *ISIJ International*, *58*(3), 401–407. https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-451

Huang, Z., Guo, Z. X., Liu, L., Guo, Y. Y., Chen, J., Zhang, Z., Li, J. L., Li, Y., Zhou, Y. W., & Liang, Y. S. (2021). Structure and corrosion behavior of ultra-thick nitrided layer produced by plasma nitriding of austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, *405*, 126689. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126689

Keddam, M., Djeghlal, M. E., & Barrallier, L. (2005). The use of Calphad approach to analyse the phase stability

of nitrided 32CrMoV13 grade steel: Validation by XRD experiment. *Materials Letters*, *59*(10), 1214–1218. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.12.030

Kramida, A., Ralchenko, Y., Reader, J., & Team, N. A. (2020). *NIST Atomic Spectra Database (version 5.8).* National Institute of Standards and Technology. https://doi.org/https://doi.org/10.18434/T4W30F

Liu, B. X., Fan, K. Y., Yin, F. X., Feng, J. H., & Ji, P. G. (2020). Effect of caliber rolling reduction ratios on the microstructure and mechanical properties of 45 medium carbon steel. *Materials Science and Engineering A*, *774*, 138594. https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.138954

Nascimento, F. C., Foerster, C. E., da Silva, S. L. R., Lepienski, C. M., Siqueira, C. J. de M., & Alves, C. (2009). A comparative study of mechanical and tribological properties of AISI-304 and AISI-316 submitted to glow discharge nitriding. *Materials Research*, *12*(2), 173–180. https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000200011

Paa-rai, C. (2005). *Characterization of plasma nitrided H13 tool steel* [Unpublished master's thesis]. Chulalongkorn University, Bangkok. (in Thai)

Panfil, D., Kulka, M., Wach, P., Michalski, J., & Przestacki, D. (2017). Nanomechanical properties of iron nitrides produced on 42CrMo4 steel by controlled gas nitriding and laser heat treatment. *Journal of Alloys and Compounds*, *706*, 63–75. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.220

Pinedo, C. E., & Monteiro, W. A. (2004). On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420. *Surface and Coatings Technology*, *179*(2–3), 119–123. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00853-3

She, D., Yue, W., Fu, Z., Gu, Y., Wang, C., & Liu, J. (2013). The effect of nitriding temperature on hardness and microstructure of die steel pre-treated by ultrasonic cold forging technology. *Materials & Design, 49*, 392–399. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.01.003

Thammachot, N. (2017). *Metallurgy* (2nd ed.). Chulalongkorn University Press, Bangkok, Thailand.

Uhm, H. S. (2015). Generation of various radicals in nitrogen plasma and their behavior in media. *Physics of Plasmas*, *22*(12), 123506. https://doi.org/10.1063/1.4936796

Wu, S. K., Lin, H. C., & Lee, C. Y. (1999). Gas nitriding of an equiatomic TiNi shape-memory alloy: Part I: Nitriding parameters and microstructure characterization. *Surface and Coatings Technology*, *113*(1–2), 17–24. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00811-1

Xi, Y. T., Liu, D. X., & Han, D. (2008). Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic

stainless steel using plasma nitriding at low temperature. *Surface and Coatings Technology*, *202*(12), 2577-2583.