

ผลของสารประกอบทังสเตนคาร์ไบด์ต่อการกัดกร่อนของวัสดุเซอร์เมต กลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์

Effects of Tungsten Carbide on Corrosion of TiC-Based Cermet

นวรรตน์ วรอุทัยชัย¹ นภภัตต์ ชารีลาภ² และเรืองเดช ชงศรี³



บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทดสอบสมบัติการกัดกร่อนของวัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์-นิกเกิล (TiC-Ni) และวัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์-นิกเกิล-ทังสเตนคาร์ไบด์ (TiC-Ni-WC) โดยวัสดุเซอร์เมตทั้งสองผ่านการเตรียมด้วยวิธีทางโลหะวิทยา (powder metallurgy) ผลการทดสอบการกัดกร่อนของวัสดุเซอร์เมตโดยใช้เทคนิคอานอดิกโพลาไรเซชัน (anodic polarization) ในสภาวะกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.3 โมลาร์ พบว่าเส้นโค้งโพลาไรเซชันของวัสดุเซอร์เมตมีลักษณะของการสร้างฟิล์มพาสซีฟ 2 ช่วง คือ เกิดฟิล์มพาสซีฟของไทเทเนียมคาร์ไบด์ในช่วงศักย์ไฟฟ้าต่ำและเกิดฟิล์มพาสซีฟของโลหะนิกเกิลเกิดในช่วงศักย์ไฟฟ้าสูง นอกจากนี้การเติมสารประกอบทังสเตนคาร์ไบด์ในปริมาณที่สูงขึ้นส่งผลให้ช่วงของฟิล์มพาสซีฟของวัสดุเซอร์เมตกว้างขึ้น ภายหลังจากการทดสอบการกัดกร่อนไม่สามารถตรวจพบโลหะนิกเกิลหลงเหลือในวัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์-นิกเกิล แต่พบโลหะนิกเกิลหลงเหลือในวัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์-นิกเกิล-ทังสเตนคาร์ไบด์ ดังนั้นการเติมสารประกอบทังสเตนคาร์ไบด์ในวัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์-นิกเกิลนั้น มีผลต่อพฤติกรรมการกัดกร่อนของวัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์-นิกเกิล โดยทำให้ช่วงของฟิล์มพาสซีฟและสมบัติต้านทานความต้านทานการกัดกร่อนเพิ่มขึ้น

คำสำคัญ : การกัดกร่อน ฟิล์มพาสซีฟ โลหะผงวิทยา วัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์-นิกเกิล ทังสเตนคาร์ไบด์

ABSTRACT

In this research, corrosion properties of two sintered cermets, namely TiC-Ni and TiC-Ni-WC, were investigated. These cermets were produced by the powder metallurgy process. The test of the corrosion of the sintered cermets was conducted by using the anodic polarization technique with 0.3M H₂SO₄ solution; it revealed that the polarization curve of the sintered cermets showed two passive regions. The passive film of hard TiC phase happened in the first passive region at low potential, whereas the passive film of the Ni metal binder appeared in the second region at high potential. Moreover, the total passive region increased with the

¹ อาจารย์ประจำภาควิชาเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง

² อาจารย์ประจำสาขาวิชาเทคโนโลยีวัสดุ คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

³ นักวิจัยประจำศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ

addition of WC content. After the corrosion test, the Ni metal binder phase was hardly observed in the sintered TiC-Ni cermets, while a small amount of the Ni metal binder remained in the sintered TiC-Ni-WC cermets. Therefore, the addition of WC increased corrosion resistance of TiC-Ni based cermet, indicated by passive region enlargement.

Keywords : corrosion, passive film, powder metallurgy, TiC-Ni cermet, tungsten carbide

บทนำ

วัสดุเซรามิกกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์ (TiC-based cermet) โดยทั่วไปผลิตด้วยวิธีทางโลหะผงวิทยา (powder metallurgy) ประกอบด้วยสามขั้นตอนหลัก คือ กระบวนการผสม (mixing) กระบวนการอัดขึ้นรูป (consolidation) และกระบวนการอบประสาน (sintering) วัสดุเซรามิกกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์นิยมนำมาผลิตเป็นเครื่องมือตัด หรือชิ้นส่วนที่ทนต่อการสึกกร่อน เนื่องจากวัสดุในกลุ่มนี้มีสมบัติเฉพาะตัวที่ดี เช่น มีความแข็งแรงสูง ทนต่อการสึกหรอสูง มีเสถียรภาพทางเคมีสูง และสามารถคงความแข็งที่อุณหภูมิสูงได้ดี วัสดุเซรามิกดังกล่าวถูกพัฒนาขึ้นเพื่อนำมาทดแทนวัสดุกลุ่มทังสเตนคาร์ไบด์-โคบอลต์ (WC-Co) เนื่องจากความสามารถในการแข่งขันด้านราคา สมบัติด้านความต้านทานการสึกหรอและความต้านทานการกัดกร่อน

การพัฒนาสมบัติเชิงกลของวัสดุเซรามิกกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์นี้ทำได้โดยการเติมคาร์ไบด์ทุติยภูมิ เช่น ทังสเตนคาร์ไบด์ (WC) หรือโมลิบดีนัมคาร์ไบด์ (Mo_2C) (Jung and Kang, 2004; Kwon et al., 2004; Qi and Kang, 1998; Wang et al., 2009; Ying et al., 2011) เพื่อเพิ่มความสามารถในการเปื่อยกฉีระหว่างไทเทเนียมคาร์ไบด์และโลหะนิกเกิล ทำให้เกิดการเชื่อมประสานของสองวัฏภาค (phase) ดีขึ้น ส่งผลให้มีสมบัติเชิงกลที่ดี การเติมคาร์ไบด์ทุติยภูมิตั้งกล่าวนี้ส่งผลถึงการเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาของวัสดุเซรามิกเป็นโครงสร้างคอร์-ริม (core-rim structure) ที่ประกอบด้วยสามส่วนหลัก คือ ส่วนแกนกลาง (core) เป็นวัฏภาคของไทเทเนียมคาร์ไบด์ ส่วนที่สองเป็นส่วนขอบ (rim) ที่เป็นสารละลายของแข็ง (Ti,W) C หรือสารละลายของแข็ง (Ti, Mo)C และส่วนสุดท้ายคือ ส่วนของโลหะนิกเกิลที่เป็นโลหะตัวประสาน (binder) (Ahn and

Kang, 2000; Kim et al., 2003; Jung and Kang, 2004)

สำหรับสมบัติด้านการกัดกร่อนของวัสดุเซรามิกนั้น แม้ว่าวัสดุชนิดนี้จะมีสมบัติที่ดีดังที่กล่าวมา แต่การใช้งานของวัสดุชนิดนี้โดยเฉพาะอย่างยิ่งการนำไปผลิตเป็นเครื่องมือตัดที่ต้องสัมผัสกับสารหล่อเย็นที่มีองค์ประกอบของคลอไรด์ (Shackrani, et al., 2012) อาจทำให้เปลี่ยนสภาพเป็นกรดได้ในบางกรณี ซึ่งทำให้อายุการใช้งานของวัสดุเซรามิกลดลงเนื่องจากการกัดกร่อนดังกล่าวโดยทั่วไปวัสดุที่มีโครงสร้างพื้นฐานเป็นวัสดุเซรามิกจะมีความต้านทานทานการกัดกร่อนสูง แต่ในวัสดุกลุ่มเซรามิกที่ประกอบด้วยวัฏภาคเซรามิกและโลหะตัวประสานนั้นจะเกิดการกัดกร่อนแบบกัลวานิก (galvanic corrosion) ขึ้น เมื่อวัฏภาคทั้งสองที่มีศักย์ไฟฟ้าของการกัดกร่อน (corrosion potential) แตกต่างกัน เกิดการสัมผัสกันในสภาวะที่ก่อให้เกิดการกัดกร่อน โดยโลหะตัวประสาน(ศักย์ไฟฟ้าเคมีต่ำ) จะเกิดการกัดกร่อนหรือสูญเสียเนื้อวัสดุไป (Bhardwaj and Balasubramaniam, 2008; Thakare et al., 2007; Wan et al., 2012) ส่งผลให้วัฏภาคเซรามิกหลุดออก และวัสดุเซรามิกสูญเสียสภาพ

การศึกษาการกัดกร่อนของวัสดุเซรามิกจึงมีความสำคัญ เพื่อให้เข้าใจถึงพฤติกรรมการกัดกร่อน และสามารถนำข้อมูลนั้นมาปรับปรุงสมบัติด้านความต้านทานการกัดกร่อนควบคู่กับการปรับปรุงสมบัติเชิงกล สำหรับการศึกษากัดกร่อนจากรายงานวิจัยนั้น ส่วนใหญ่ไม่พบการศึกษากัดกร่อนของวัสดุเซรามิกกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์ที่มีการเติมสารประกอบคาร์ไบด์ทุติยภูมิ พบเพียงแต่การศึกษาในวัสดุกลุ่มทังสเตนคาร์ไบด์-โคบอลต์ (WC-Co) และวัสดุเซรามิกกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์ไนไตรด์ (TiCN-based cermet) (Ahn and Kang, 2000; Bhardwaj and

Balasubramaniam, 2008; Choi et al., 2001; Dong, et al., 2013; Wan et al., 2012; Wan et al., 2013; Yi et al., 2013; Zhang et al., 2013)

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการกัดกร่อนของวัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์ที่มีการเติมคาร์ไบด์ทิตานียม เมื่อมีการใช้งานในสภาพที่เป็นกรด เพื่อนำข้อมูลที่ได้ไปใช้เป็นแนวทางในการป้องกันการกัดกร่อนของวัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์ และเพื่อให้สามารถเลือกใช้งานวัสดุกลุ่มนี้ได้ ในสภาวะที่เหมาะสม

วิธีดำเนินการวิจัย

การเตรียมวัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์-นิกเกิล

วัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์-นิกเกิลที่ใช้สำหรับทดสอบการกัดกร่อนในงานวิจัยนี้ เตรียมจากผงไทเทเนียมคาร์ไบด์ (TiC) ขนาดน้อยกว่า 3 ไมครอน ผงทังสเตนคาร์ไบด์ WC ขนาด 1-1.99

ไมครอน และผงโลหะนิกเกิล (Ni) ขนาด 3-5 ไมครอน โดยวิธีทางโลหะวิทยาเริ่มโดยการบดผสม (mixing) ผงตามอัตราส่วนดังตารางที่ 1 ด้วยเครื่องบดชนิด planetary ball mill ด้วยความเร็ว 200 รอบ/นาที เวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำมาขึ้นรูปขั้นต้น (pre-shape) เป็นลักษณะแผ่นวงกลมขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 25 มิลลิเมตร ความหนา 10 มิลลิเมตร ด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก ความดัน 20 เมกะปาสคาล และนำชิ้นทดสอบมาอัดอีกครั้งเพื่อเพิ่มความหนาแน่นของชิ้นงานด้วยเครื่องอัดแบบแรงดันเท่ากันทุกทิศทางทุกทางแบบเย็น (cold isostatic pressing; CIP) ที่ความดัน 200 เมกะปาสคาล นำชิ้นทดสอบ (องค์ประกอบทางเคมีดังตารางที่ 1) ที่ผ่านการขึ้นรูปมาอบประสานภายใต้สภาวะสุญญากาศ (vacuum sintering) ที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส ความดัน 10^{-5} เมกะปาสคาล เป็นเวลา 90 นาที ส่วนการเตรียมโลหะนิกเกิลเพื่อเป็นชิ้นทดสอบเปรียบเทียบกับลักษณะของการกัดกร่อนกับของวัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์-นิกเกิล เตรียมชิ้นทดสอบโดยวิธีทางโลหะวิทยาเช่นเดียวกับวัสดุเซอร์เมต

ตารางที่ 1 อัตราส่วนผสมทางเคมีของวัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์-นิกเกิลและโลหะนิกเกิล

ลำดับ	ชิ้นทดสอบ	อัตราส่วนผสมทางเคมี (ร้อยละโดยน้ำหนัก ;wt%)		
		TiC	Ni	WC
1	TiC-Ni	80	20	-
2	TiC-Ni-5WC	75	20	5
3	TiC-Ni-10WC	70	20	10
4	TiC-Ni-15WC	65	20	15
5	Ni	-	100	-

การเตรียมชิ้นทดสอบสำหรับศึกษาสัณฐานวิทยาและสมบัติการกัดกร่อน

เตรียมชิ้นทดสอบด้วยวิธีทางโลหะวิทยา เริ่มจากการขัดหยาบเพื่อปรับระนาบผิวหน้าชิ้นงานด้วยจานขัดเพชร (resin bonded diamond grinding disc) เบอร์ 120 และขัดละเอียด ด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 และ 1200 ตามลำดับ หลังจากนั้นขัดมัน (polishing) ด้วยผงเพชรขนาด 6 ไมครอนและ 1 ไมครอน ตามลำดับ

การศึกษาสัณฐานวิทยาของวัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์

ศึกษาสัณฐานวิทยาของชิ้นงานตัวอย่างก่อนและหลังการทดสอบการกัดกร่อนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope) เพื่อวิเคราะห์สัณฐานวิทยาที่เปลี่ยนแปลงไปหลังเกิดการกัดกร่อนในแต่ละสภาวะการทดสอบ

การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของโครงสร้างคอร์-ริม

ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของโครงสร้างคอร์-ริมที่เกิดในวัสดุเซรามิกกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์ด้วยเทคนิค energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS) เพื่อใช้ประเมินการเกิดโครงสร้างคอร์-ริมในระหว่างการอบประสาน

การศึกษาการกัดกร่อนของวัสดุเซรามิกกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์และโลหะนิกเกิล

เตรียมชิ้นทดสอบตัวอย่างให้มีพื้นที่ขนาด 1 ตารางเซนติเมตร เพื่อนำมาศึกษาการกัดกร่อนด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าด้วยเครื่อง potentiostat ซึ่งใช้เซลล์ทดสอบชนิด 3 ขั้ว ได้แก่ ขั้วไฟฟ้า working electrode (WE) หรือชิ้นทดสอบตัวอย่างขั้วไฟฟ้าอ้างอิงมาตรฐาน (reference electrode: RE) ใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงมาตรฐานชนิดซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) และขั้วไฟฟ้า counter electrode (CE) ใช้โลหะแพลตินัม (Pt) ก่อนทำการทดสอบทำการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด (open circuit potential; OCP) ก่อนการทดสอบเป็นเวลา 60 วินาที ในสภาวะกรดซัลฟูริก ความเข้มข้น 0.3 โมลาร์ (ค่าความเป็นกรด-ด่าง; pH เท่ากับ 1) ด้วยเทคนิค anodic polarization โดยเริ่มป้อนศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นที่ -20 มิลลิโวลต์ อัตราการสแกน 1 มิลลิโวลต์/วินาที เพื่อศึกษาผลของทั้งสแตนคาร์ไบด์ที่มีต่อความต้านทานต่อการกัดกร่อนของวัสดุเซรามิกกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์ในสภาวะกรด

ผลการวิจัย

สัณฐานวิทยาของวัสดุเซรามิกกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์ก่อนทดสอบการกัดกร่อน

การศึกษาสัณฐานวิทยาของวัสดุเซรามิกกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์ก่อนการทดสอบการกัดกร่อนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในโหมด backscatter electron (BSE) โดยอาศัยความแตกต่างของเลขอะตอม (atomic number) ของธาตุ ซึ่งลักษณะของภาพที่ปรากฏจะแสดงความแตกต่างความสว่าง-มืดในบริเวณที่มีองค์ประกอบทางเคมีที่ต่างกัน โดยในบริเวณที่ประกอบด้วยธาตุที่มีเลขอะตอมสูงจะปรากฏ

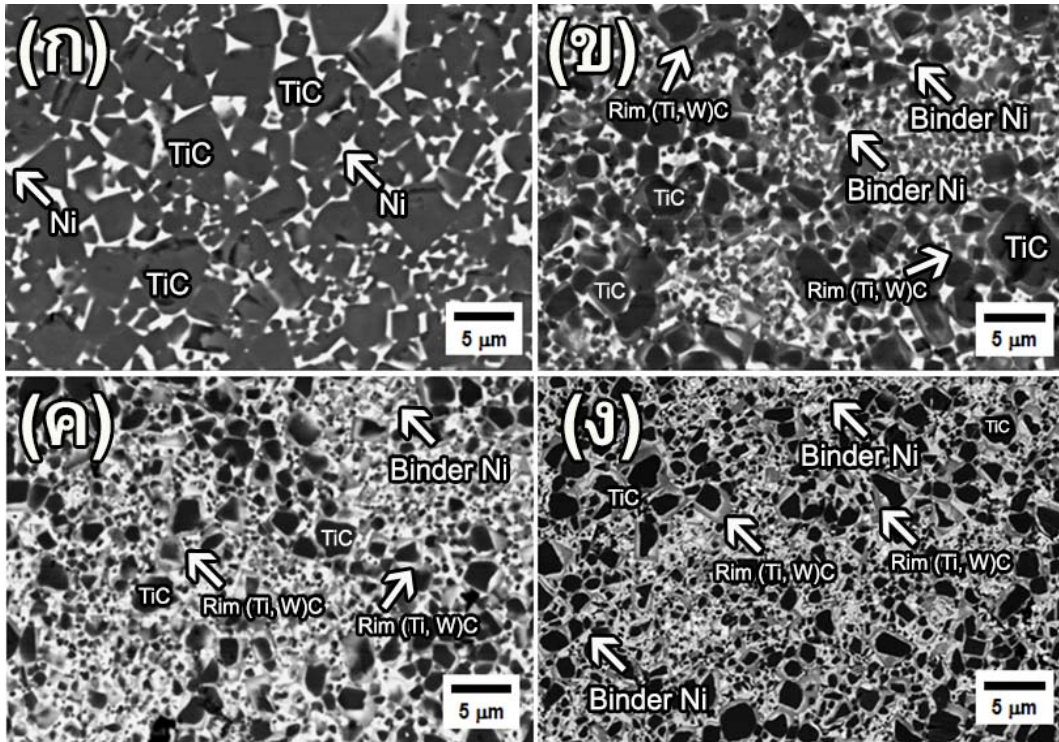
ภาพที่มีความสว่างมากกว่าบริเวณที่ประกอบด้วยธาตุที่มีเลขอะตอมต่ำกว่า

ภาพที่ 1 (ก) แสดงสัณฐานวิทยาของวัสดุเซรามิกไทเทเนียมคาร์ไบด์-นิกเกิล (TiC-Ni) ซึ่งมีสองวัฏภาค ได้แก่ บริเวณที่มีสีเข้ม และบริเวณที่มีสีสว่าง เมื่อตรวจสอบด้วยเทคนิค EDS ดังภาพที่ 2 (ง) พบว่าบริเวณที่มีสีเข้มเป็นบริเวณที่มีธาตุไทเทเนียม (เลขอะตอม 22) เป็นองค์ประกอบหลัก ส่วนบริเวณที่มีสีสว่างเป็นบริเวณที่มีนิกเกิล (เลขอะตอม 28) เป็นองค์ประกอบ โดยสัณฐานวิทยาของวัสดุเซรามิกมีลักษณะเป็นอนุภาคไทเทเนียมคาร์ไบด์ล้อมรอบด้วยวัฏภาคของโลหะผสมนิกเกิล-ไทเทเนียมที่เป็นโลหะตัวประสาน ดังภาพที่ 2 (ก) ซึ่งการเกิดโครงสร้างดังกล่าวเกิดผ่านกลไกการเปลี่ยนแปลงเฟส (phase transformation) ในระหว่างกระบวนการอบประสานชนิดวัฏภาคของเหลว (liquid phase sintering; LPS) โดยขั้นแรกเมื่ออุณหภูมิในการอบประสานเพิ่มขึ้นจนโลหะตัวประสานเปลี่ยนเป็นวัฏภาคของเหลว จะเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของวัฏภาคของเหลวและอนุภาคของไทเทเนียมคาร์ไบด์เนื่องจากอิทธิพลของความแตกต่างของความเค้นคาปิลารี (capillary stress gradient) หลังจากนั้นเกิดกระบวนการแน่นตัว (densification) และการปรับรูปร่างของเกรน (grain shape accommodation) ผ่านกระบวนการละลายออกและตกผลึกกลับ (dissolution-precipitation process) โดยอนุภาคขนาดเล็กของไทเทเนียมคาร์ไบด์เกิดการละลายลงสู่วัฏภาคของเหลวของโลหะตัวประสานนิกเกิล และเกิดการแพร่ไปตกผลึกบนผิวของอนุภาคไทเทเนียมคาร์ไบด์ที่มีขนาดใหญ่ทำให้ขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยมีขนาดใหญ่ขึ้นนอกจากนี้ในส่วนโลหะตัวประสานจะเกิดเป็นโลหะผสมนิกเกิล-ไทเทเนียมเนื่องจากแพร่ของไทเทเนียมคาร์ไบด์ผ่านวัฏภาคของเหลวนิกเกิลในขั้นตอนการละลายออก-ตกผลึกกลับดังกล่าว ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีจากเทคนิค EDS ดังภาพที่ 2 (ง)

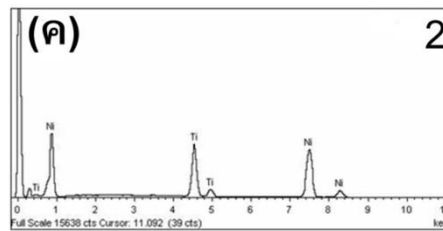
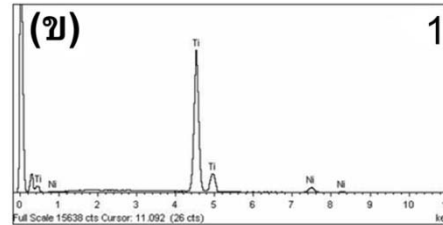
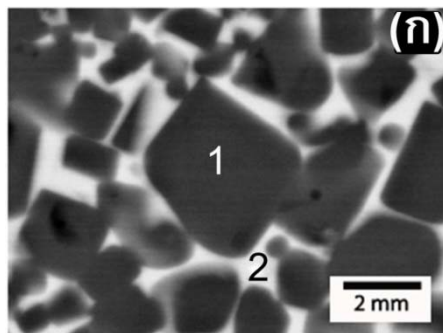
ส่วนในวัสดุเซรามิกไทเทเนียมคาร์ไบด์-นิกเกิลที่มีการเติมทั้งสแตนคาร์ไบด์ (TiC-Ni-xWC) ในปริมาณร้อยละ 5-15 โดยน้ำหนักนั้น สัณฐานวิทยาที่เกิดขึ้นประกอบด้วย 3 วัฏภาค ได้แก่ วัฏภาคไทเทเนียมคาร์ไบด์ (บริเวณที่มีด) วัฏภาคของโลหะตัวประสาน

นิกเกิล-ไทเทเนียมคาร์ไบด์-ทังสเตนคาร์ไบด์ (บริเวณสว่าง) และวิฎภาคของสารละลายของแข็ง (Ti, W)C ที่มีลักษณะเป็นสี่เหลี่ยม ดังภาพที่ 1 (ข) - 1(ง) เรียกว่า โครงสร้างคอร์-ริม (core-rim) ซึ่งเกิดจากกระบวนการละลายออก-ตกผลึกกลับผ่านโลหะตัวประสานระหว่างการอบประสานชนิดวิฎภาคของเหลวเช่นเดียวกับวัสดุเซอร์เมตไทเทเนียมคาร์ไบด์-นิกเกิลโดยแกนกลาง (core) เป็นอนุภาคไทเทเนียมคาร์ไบด์ ส่วนขอบ (rim) เป็นส่วนของสารละลายของแข็ง (Ti, W) C ที่เกิดจากการละลายของทังสเตนคาร์ไบด์เข้าสู่วิฎภาคของเหลวและเกิดการตกผลึกกลับบนอนุภาคไทเทเนียมคาร์ไบด์ การเกิดโครงสร้างนี้สอดคล้องกับการวิเคราะห์ผลขององค์ประกอบทางเคมีของโครงสร้างคอร์-ริม ณ บริเวณต่างๆ ด้วยเทคนิค EDS ดังภาพที่ 3 (ง) ซึ่งพบว่าบริเวณแกนกลาง (core) มีปริมาณของไทเทเนียมคาร์ไบด์เป็นองค์ประกอบหลัก แต่ในส่วนขอบ (rim) มีปริมาณของไทเทเนียมและทังสเตนอยู่ในปริมาณสูงสอดคล้องกับรายงานวิจัยที่ผ่านมา (Ahn and Kang, 2000; Kim, et al., 2003) พบว่าทังสเตนสามารถแพร่เข้าสู่สารประกอบไทเทเนียมคาร์ไบด์และเกิดเป็นลักษณะของสารละลายของแข็ง (Ti, W) C ได้ เมื่อพิจารณาจากองค์ประกอบของโลหะตัวประสานพบว่า มีองค์ประกอบของนิกเกิล ไทเทเนียมและทังสเตน เนื่องเกิดจากการละลายของธาตุทั้งสองสู่ของโลหะตัวประสาน ผ่านกลไกการละลายออกและตกผลึกกลับดังกล่าว

นอกจากนี้พบว่าเมื่อปริมาณทังสเตนคาร์ไบด์เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ขนาดของไทเทเนียมคาร์ไบด์ลดลง ดังภาพที่ 1 (ก)-1 (ง) เนื่องจากการโต (growth) ของอนุภาคไทเทเนียมคาร์ไบด์ในกระบวนการอบประสานชนิดเฟสของเหลวนั้นจะเกิดผ่านกระบวนการละลายออกและตกผลึกกลับ ซึ่งอนุภาคของแข็งที่อยู่ในระบบมีแนวโน้มที่จะลดพลังงานพื้นผิว (surface energy) ลง จึงเกิดแรงขับ (driving force) ให้อนุภาคไทเทเนียมคาร์ไบด์ขนาดเล็กละลายลงสู่วิฎภาคของเหลวและแพร่ไปตกผลึกบนอนุภาคไทเทเนียมคาร์ไบด์ที่มีขนาดใหญ่กว่า ส่งผลให้ขนาดอนุภาคของไทเทเนียมคาร์ไบด์โดยเฉลี่ยสูงขึ้นส่วนในกรณีที่มีทังสเตนคาร์ไบด์อยู่ในระบบนั้น การโตของอนุภาคไทเทเนียมคาร์ไบด์จะถูกยับยั้งโดยการเกิดโครงสร้างคอร์-ริม เนื่องจากอนุภาคทังสเตนมีค่าการละลายในโลหะนิกเกิลสูงกว่าไทเทเนียมคาร์ไบด์ (Upadhyaya, 1998) จึงเกิดการละลายของทังสเตนลงสู่วิฎภาคของเหลวก่อนและตกผลึกกลับบนอนุภาคของไทเทเนียมคาร์ไบด์ที่มีเสถียรภาพสูง เกิดเป็นโครงสร้างคอร์-ริม (ภาพที่ 2) โดยโครงสร้างริมที่เกิดขึ้นนั้นจะขัดขวางการละลายของอนุภาคไทเทเนียมคาร์ไบด์ลงสู่วิฎภาคของเหลว จึงทำให้อนุภาคไทเทเนียมคาร์ไบด์มีขนาดเฉลี่ยต่ำ



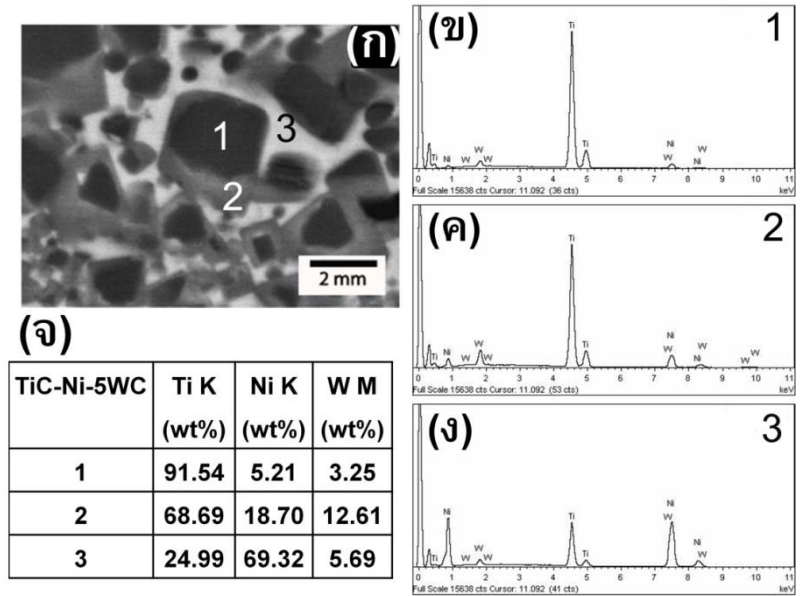
ภาพที่ 1 สัณฐานวิทยาของวัสดุเซรามิกกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์ (ก) TiC-Ni (ข) TiC-Ni-5WC (ค) TiC-Ni-10WC (ง) TiC-Ni-15WC



(ง)

TiC-Ni	Ti K (wt%)	Ni K (wt%)
1	91.39	8.61
2	28.61	71.39

ภาพที่ 2 องค์ประกอบทางเคมีของวัสดุเซรามิกไทเทเนียมคาร์ไบด์-นิกเกิล (TiC-Ni) ด้วยเทคนิค EDS (ก) ตำแหน่งที่ใช้หาล่องค์ประกอบทางเคมี (ข) พีดแสดงองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุไทเทเนียมคาร์ไบด์ (ค) พีดแสดงองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุภาคโลหะตัวประสาน (ง) ปริมาณธาตุต่างๆ ในโครงสร้างวัสดุเซรามิก TiC-Ni

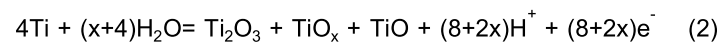


ภาพที่ 3 องค์ประกอบทางเคมีของวัสดุเซอรัมไทเทเนียมคาร์ไบด์ที่มีการเติมสารประกอบทั้งสแตนคาร์ไบด์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก (TiC-Ni-5WC) ด้วยเทคนิค EDS (ก) ตำแหน่งที่ใช้หาลงค์ประกอบทางเคมี (ข) พิกัดแสดงองค์ประกอบทางเคมีของโครงสร้างคอร์-ริม (ค) พิกัดแสดงองค์ประกอบทางเคมีของโครงสร้างคอร์-ริม (ง) พิกัดแสดงองค์ประกอบทางเคมีของโลหะตัวประสาน (จ) ปริมาณของธาตุต่างๆ ในโครงสร้างคอร์-ริม

ผลของสารประกอบทั้งสแตนคาร์ไบด์ที่มีต่อการกัดกร่อนของวัสดุเซอรัมไทเทเนียมคาร์ไบด์ในสภาวะกรด

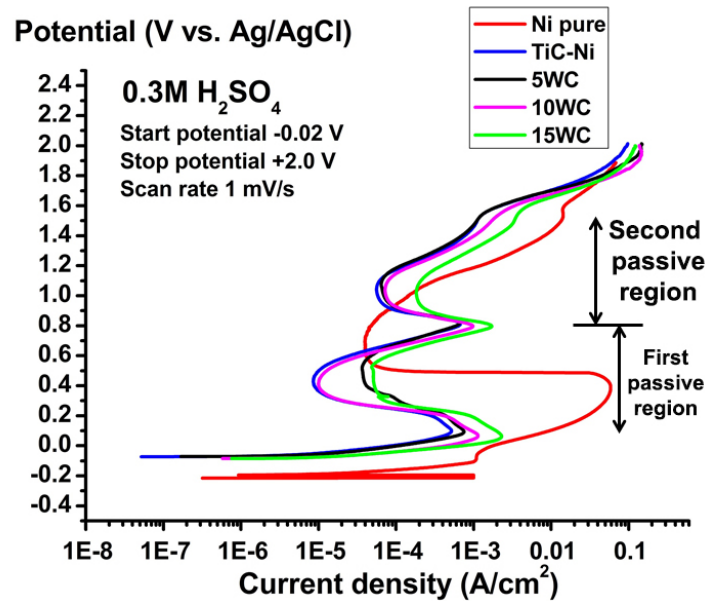
การศึกษาผลของสารประกอบทั้งสแตนคาร์ไบด์ที่มีต่อการกัดกร่อนของวัสดุเซอรัมไทเทเนียมคาร์ไบด์ในสภาวะกรด ซึ่งทดสอบการกัดกร่อนของโลหะนิกเกิลและวัสดุเซอรัมไทเทเนียม (x = ปริมาณของสารประกอบทั้งสแตนคาร์ไบด์ร้อยละ 5-10 โดยน้ำหนัก) ในสารละลายกรดซัลฟูริกที่มีความเข้มข้น 0.3 โมลาร์ ที่อุณหภูมิห้องพบว่า กราฟโพลาริเซชันของโลหะนิกเกิลและวัสดุเซอรัมไทเทเนียม (TiC-Ni และ TiC-Ni-

xWC (ภาพที่ 4) ที่ได้มีลักษณะเป็นกราฟแอคทีฟ-พาสซีฟ (active-passive) โดยโลหะนิกเกิลแสดงบริเวณพาสซีฟ (passive region) เพียงช่วงเดียว แต่ในวัสดุเซอรัมไทเทเนียม (TiC-Ni และ TiC-Ni-xWC) นั้นแสดงบริเวณพาสซีฟสองช่วง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Kumar et al., (2007) โดยบริเวณพาสซีฟช่วงแรก (first passive region) เป็นส่วนของการสร้างฟิล์มออกไซด์ของไทเทเนียม (Ti₂O₃, TiO_x, TiO) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบไทเทเนียมคาร์ไบด์ในสารละลายกรดซัลฟูริก ดังสมการ



ส่วนบริเวณพาสซีฟในช่วงที่สอง (second passive region) ของวัสดุเซอรัมไทเทเนียมเกิดอยู่ในช่วงศักย์ไฟฟ้า 386-1512 มิลลิโวลต์ ของการสร้างฟิล์มโลหะนิกเกิลบริสุทธิ์ในชั้นทดสอบเปรียบเทียบ ดังภาพ

ที่ 4 ซึ่งสอดคล้องกับ Kumar et al., (2007) ดังนั้นการสร้างฟิล์มพาสซีฟในช่วงที่สองจึงเป็นฟิล์มของโลหะนิกเกิล



ภาพที่ 4 กราฟโพลาริเซชันของโลหะนิกเกิลและวัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์ในกรดซัลฟูริก ความเข้มข้น 0.3 โมลาร์

จากภาพที่ 4 กราฟโพลาริเซชันของโลหะนิกเกิลและวัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์สามารถนำมาวิเคราะห์เพื่อหาตัวแปรในการเกิดพาสซีเวชัน (passivation) ของวัสดุแต่ละชนิด ได้ดังตารางที่ 2 และ 3 ค่าที่ใช้ในการวิเคราะห์มีดังต่อไปนี้

OCP (open circuit potential) เป็นค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดของโลหะในสภาวะทดสอบ
 I_{crit} (critical current density for passivation) เป็นค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าวิกฤติในการสร้างฟิล์มพาสซีฟให้กับโลหะ
 E_{pp} (potential for primary passivation) เป็นค่าศักย์ไฟฟ้าของการสร้างฟิล์มพาสซีฟช่วงแรกให้กับโลหะ

I_{pass1} (the passive current density in first passive region) เป็นค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าในช่วงแรกของการสร้างฟิล์มพาสซีฟให้กับโลหะ

I_{pass2} (the passive current density in second passive region) เป็นค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าในช่วงที่สองของการสร้างฟิล์มพาสซีฟให้กับโลหะ

E_b (the breakdown potential) เป็นค่าศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้ฟิล์มพาสซีฟของโลหะถูกทำลาย

ตารางที่ 2 ผลของการทดสอบการกัดกร่อนจากกราฟโพลาริเซชันในวัสดุเซอร์เมตไทเทเนียมคาร์ไบด์ในสภาวะกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.3 โมลาร์

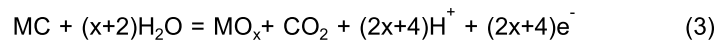
ชนิดวัสดุ	OCP (mV vs. Ag/AgCl)	I_{crit} ($\mu A/cm^2$)	E_{pp} (mV/Ag/AgCl)	I_{pass1} ($\mu A/cm^2$)	I_{pass2} ($\mu A/cm^2$)	E_b (mV/Ag/AgCl)
Ni	-196	57750	386	39.51	-	1512
TiC-Ni	-69	508	104	8.57	56.71	1429
TiC-Ni-5WC	-86	747	96	37.14	66.66	1445
TiC-Ni-10WC	-81	1370	63	10.08	72.55	1446
TiC-Ni-15WC	-81	2280	63	50.53	186.98	1478

จากตารางที่ 2 พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด (OCP) ของวัสดุเซอร์เมต TiC-Ni และ TiC-Ni-xWC มีค่าสูงกว่าโลหะนิกเกิล แสดงว่าวัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์ มีความเสถียรมากกว่าโลหะนิกเกิล เมื่ออยู่ในสภาวะกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.3 โมลาร์ นอกจากนี้พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของการเริ่มสร้างฟิล์มพาสซีฟช่วงแรก (E_{pp}) ของวัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์ อยู่ในช่วง 63-104 มิลลิโวลต์ เมื่อเปรียบเทียบกับค่าศักย์ไฟฟ้าของการสร้างฟิล์มพาสซีฟในช่วงแรกของโลหะนิกเกิลที่มีค่าสูงถึง 386 มิลลิโวลต์ ซึ่งแสดงว่าวัสดุเซอร์เมตเกิดฟิล์มพาสซีฟได้ง่ายกว่าฟิล์มของโลหะนิกเกิล ดังนั้นจึงปกป้องโลหะได้ดีกว่า ส่งผลให้อัตราการกัดกร่อนของวัสดุเซอร์เมตลดลง นอกจากนี้พบว่าการเติมสารประกอบทั้งสแตนคาร์ไบด์ในวัสดุเซอร์เมตนั้นทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของการสร้างฟิล์มพาสซีฟต่ำลง

จากภาพที่ 4 ซึ่งเป็นกราฟโพลาริเซชันของโลหะนิกเกิลและวัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์ จะเห็นว่าโลหะนิกเกิลมีบริเวณพาสซีฟเพียงช่วงเดียวที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 1126 มิลลิโวลต์ (ดังตารางที่ 3) ส่วน

บริเวณพาสซีฟของวัสดุเซอร์เมตนั้นจะเกิดสองช่วง โดยช่วงแรกเป็นการสร้างฟิล์มของไทเทเนียมที่ 704-736 มิลลิโวลต์ และช่วงที่สองเป็นการสร้างฟิล์มของนิกเกิลในช่วง 621-679 มิลลิโวลต์ โดยจะมีช่วงของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสร้างฟิล์มทั้งหมด 1325-1415 มิลลิโวลต์ ซึ่งจะเห็นได้ว่าช่วงพาสซีฟของวัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์กว้างกว่าช่วงพาสซีฟของโลหะนิกเกิลประมาณ 119-289 มิลลิโวลต์ โดยฟิล์มพาสซีฟของวัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์นั้นจะมีการสร้างฟิล์มของไทเทเนียมร่วมกับโลหะนิกเกิลดังที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้น

นอกจากนี้ผลของการเติมสารประกอบทั้งสแตนคาร์ไบด์ในวัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์นั้น มีผลทำให้บริเวณพาสซีฟกว้างมากขึ้น เนื่องจากการสร้างฟิล์มออกไซด์โลหะไทเทเนียม เกิดการสร้างฟิล์มออกไซด์ของคาร์ไบด์ทุติยภูมิร่วมด้วย ดังสมการที่ 3 (Kumar et al., 2007)



M คือ โลหะทรานสิชัน เช่น ทังสแตน นีโอเบียม แทนทาลัม เป็นต้น

ดังนั้น จากปฏิกิริยาดังกล่าวจึงสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของช่วงพาสซีฟของวัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์

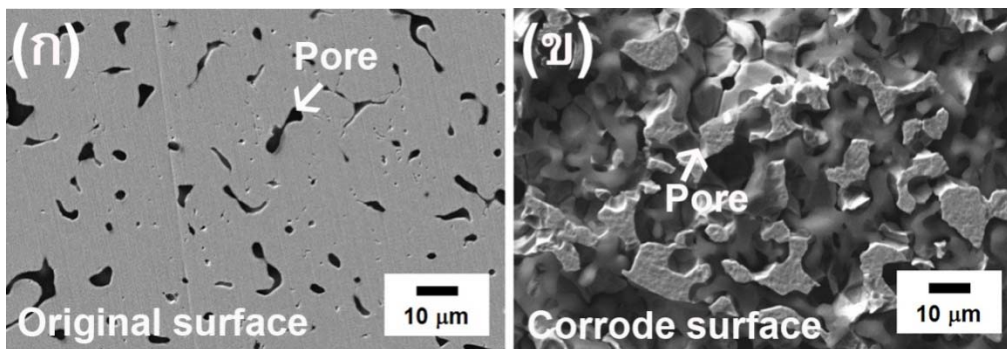
ตารางที่ 3 ผลของการเกิดฟิล์มพาสซีฟในวัสดุเซอร์เมตไทเทเนียมคาร์ไบด์ในสภาวะกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.3 โมลาร์

ชนิดวัสดุ	Passive range1 (mV)	Passive range2 (mV)	Total passive range (mV)	Passive range VS Ni (mV)
Ni	1126	-	1126	-
TiC-Ni	704	621	1325	+199
TiC-Ni-5WC	720	629	1349	+223
TiC-Ni-10WC	736	647	1383	+257
TiC-Ni-15WC	736	679	1415	+289

สัณฐานวิทยาของวัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์ ที่ผ่านการกัดกร่อนในสภาวะกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.3 โมลาร์

จากภาพที่ 5 (ก) โครงสร้างของโลหะนิกเกิลที่ผ่านการอบประสานที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสมีลักษณะเป็นวัฏภาคเดี่ยวและมีรูพรุนที่เกิดจากกระบวนการโลหะผงวิทยา ภายหลังจากการทดสอบการกัดกร่อนด้วยเทคนิคอานอดิกโพลาริเซชันโดยการ

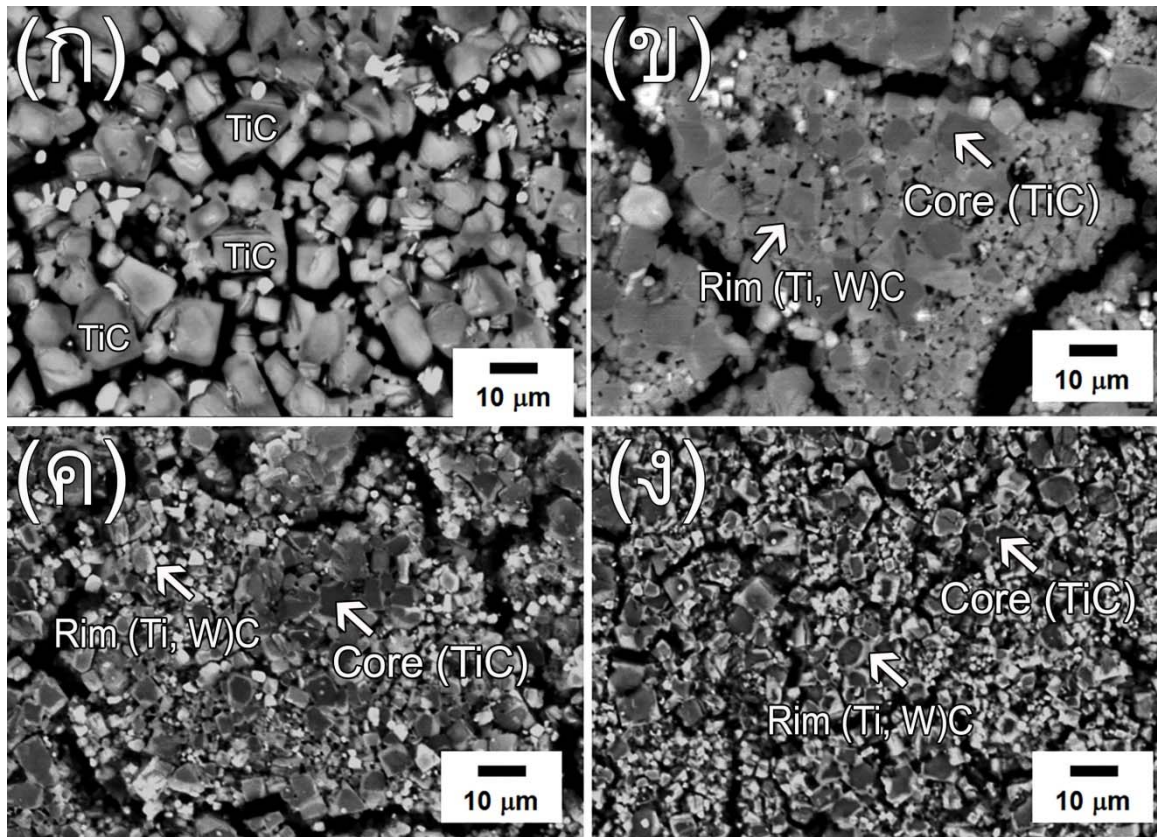
ป้อนศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น -0.02 มิลลิโวลต์ ถึง +2.00 มิลลิโวลต์ ในสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.3 โมลาร์ พบว่าโลหะนิกเกิลเกิดการกัดกร่อนจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งจากกราฟโพลาริเซชันของโลหะนิกเกิล (ภาพที่ 4) มีการสร้างฟิล์มพาสซีฟในช่วง 0.38-1.51 โวลต์ หลังจากช่วงศักย์ไฟฟ้าดังกล่าวฟิล์มพาสซีฟของโลหะนิกเกิลจะเกิดการแตกออก ส่งผลให้เนื้อของโลหะนิกเกิลถูกกัดกร่อน ดังภาพที่ 5 (ข)



ภาพที่ 5 สัณฐานวิทยาของโลหะนิกเกิลที่ผ่านการอบประสาน (ก) ก่อนและ (ข) หลังการทดสอบการกัดกร่อนด้วยเทคนิค potentiodynamic polarization ในกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.3 โมลาร์

ในกรณีของโครงสร้างภายหลังจากการทดสอบการกัดกร่อนของวัสดุเซอร์เมตไทเทเนียมคาร์ไบด์-นิกเกิลในกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.3 โมลาร์ ดังแสดงในภาพที่ 6 (ก) พบว่าโลหะนิกเกิลซึ่งเป็นโลหะตัวประสานจะถูกกัดกร่อนออกไปจนหมดจากนั้นวัฏภาคไทเทเนียมคาร์ไบด์หลุดออกบางส่วนเนื่องจากขาดตัวเชื่อมประสานระหว่างอนุภาค (ตารางที่ 4) ส่วนในกรณีของวัสดุเซอร์เมตไทเทเนียมคาร์ไบด์-นิกเกิล-ทังสเตนคาร์ไบด์ดังภาพที่ 6 (ข) – 6 (ง) พบว่าการกัดกร่อนเกิดในลักษณะเดียวกับวัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์-นิกเกิลคือ วัฏภาคของโลหะนิกเกิล-ไทเทเนียม-ทังสเตน จะถูกกัดกร่อนออกเป็นอันดับแรก หลังจากนั้นเกิดการหลุดออกของอนุภาคที่มีโครงสร้างคอร์-ริมไปบางส่วนเนื่องจากขาดตัวเชื่อมประสานระหว่างอนุภาคของเซรามิก

ดังกล่าว นอกจากนี้เกิดการกัดกร่อนที่ค่อนข้างรุนแรงโดยมีรอยแตกเกิดขึ้นทั่วไปในโครงสร้าง ซึ่งเป็นผลมาจากวัฏภาคเซรามิกเกิดการหลุดออก แต่อย่างไรก็ตามยังคงมีโครงสร้างของคอร์-ริมเกาะอยู่ในลักษณะเป็นกลุ่มและเมื่อพิจารณาปริมาณของสารประกอบทังสเตนคาร์ไบด์พบว่า เมื่อปริมาณของสารประกอบทังสเตนคาร์ไบด์เพิ่มขึ้น ส่งผลให้การหลุดออกของวัฏภาคเซรามิก ลดลง ทำให้การกัดกร่อนลดลง อาจสันนิษฐานได้ว่า บริเวณพาสซีฟในวัสดุเซอร์เมตไทเทเนียมคาร์ไบด์-นิกเกิล-ทังสเตนคาร์ไบด์กว้างกว่าบริเวณพาสซีฟของวัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์-นิกเกิล และโลหะนิกเกิลจึงทำให้โครงสร้างคอร์-ริมบางส่วนยังคงเชื่อมติดกันอยู่ โดยลักษณะของการกัดกร่อนของวัสดุเซอร์เมตในสภาวะกรดสรุปดังตารางที่ 4



ภาพที่ 6 เปรียบเทียบสัณฐานวิทยาของ (ก) วัสดุเซอรัมไทเทเนียม TiC-Ni, (ข) TiC-Ni-5WC (ค) TiC-Ni-10WC (ง) TiC-Ni-15WC ภายหลังจากทดสอบการกัดกร่อนด้วยเทคนิค potentiodynamic polarization ในกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.3 โมลาร์

ตารางที่ 4 สรุปผลการกัดกร่อนของวัสดุเซอรัมไทเทเนียมคาร์ไบด์ในสภาวะกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.3 โมลาร์

ชนิดวัสดุ	Total Passive range (mV)	Passive range Vs. Ni (mV)	ลำดับของการกัดกร่อน		
			Ni	TiC	Core-Rim
Ni	1126	-	โลหะนิกเกิลเกิดการกัดกร่อน	-	-
TiC-Ni	1325	+199	ลำดับที่ 1 วิฤภาคของโลหะตัว ประสานเกิดการกัดกร่อน	ลำดับที่ 2 วิฤภาคของ อนุภาค TiC หลุด ออกบางส่วน	-
TiC-Ni-5WC	1349	+223	ลำดับที่ 1 วิฤภาคของโลหะตัว ประสานเกิดการกัดกร่อน	-	ลำดับที่ 2 วิฤภาคของอนุภาค คออร์- ริม หลุดออกบางส่วน
TiC-Ni-10WC	1383	+257	ลำดับที่ 1 วิฤภาคของโลหะตัว ประสานเกิดการกัดกร่อน	-	ลำดับที่ 2 วิฤภาคของอนุภาค คออร์- ริม หลุดออกบางส่วน
TiC-Ni-15WC	1415	+289	ลำดับที่ 1 วิฤภาคของโลหะตัว ประสานเกิดการกัดกร่อน	-	ลำดับที่ 2 วิฤภาคของอนุภาค คออร์- ริม หลุดออกบางส่วน

สรุปและวิจารณ์ผล

ผลของการกัดกร่อนในวัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์ในสภาวะกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.3 โมลาร์นั้น พบว่า วัสดุเซอร์เมตสามารถเกิดการสร้างฟิล์มพาสซีฟขึ้นได้ในสภาวะกรดโดยฟิล์มพาสซีฟช่วงแรกเป็นของโลหะไทเทเนียมและช่วงที่สองเป็นของโลหะนิกเกิล

นอกจากนี้การเติมทังสเตนคาร์ไบด์ในวัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์นั้น ส่งผลบริเวณพาสซีฟของวัสดุเซอร์เมตในสภาวะกรดกว้างขึ้น เนื่องจาก มีการสร้างฟิล์มออกไซด์ของทังสเตนคาร์ไบด์ร่วมด้วยในช่วงการสร้างฟิล์มออกไซด์ของโลหะไทเทเนียมดังนั้น จึงทำให้ความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนของวัสดุเซอร์เมตในสภาวะกรดสูงขึ้น

ส่วนลักษณะของการกัดกร่อนในสภาวะกรดนั้น ของวัสดุเซอร์เมต TiC-Ni และ TiC-Ni-xWC เมื่อพิจารณาในลักษณะของกลไกการกัดกร่อนระหว่างภูมิภาคเซรามิกและโลหะตัวประสาน พบว่าจะเกิดการกัดกร่อนที่ภูมิภาคของโลหะตัวประสานก่อน เมื่อโลหะตัวประสานถูกกัดกร่อนจึงทำให้โครงสร้างที่เหลือของภูมิภาคเซรามิกไม่เสถียรเนื่องจากไม่มีตัวเชื่อมประสานจึงทำให้ภูมิภาคเซรามิกหลุดออก

จากผลการทดลองดังกล่าวสามารถนำมาใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับการเลือกใช้งานของวัสดุเซอร์เมตกลุ่มไทเทเนียมคาร์ไบด์ในด้านกรกัดกร่อนในสภาวะกรด และนำไปพัฒนาวัสดุชนิดนี้ต่อไป

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง ที่สนับสนุนทุนวิจัย และภาควิชาเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ ที่สนับสนุนการทำวิจัย นอกจากนี้ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นุชชญา พูลทอง และนางสาวปิยนันท์ พันบุรี นักศึกษาปริญญาเอก สายวิชาเทคโนโลยีวัสดุ คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี สำหรับการสนับสนุนการวิจัย และให้ความช่วยเหลือทางด้านเทคนิคการใช้เครื่องมือทดสอบการกัดกร่อน

เอกสารอ้างอิง

- Ahn, S. Y. and Kang, S. 2000. Formation of Core/Rim Structures in Ti(C,N)-WC-Ni Cermets via a Dissolution and Precipitation Process. *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (6): 1489-1494.
- Bhardwaj, M. and Balasubramaniam, R. 2008. Influence of material structure on the electrochemical behavior of nickel-titanium carbonitride composites. *Mater. Charact.* 59 (10): 1474-1480.
- Choi, Y., Baik, N. I., Lee, J. S., Hong, S. I. and Hahn, Y. D. 2001. Corrosion and wear properties of TiC/Ni-Mo composites produced by direct consolidation during a self-propagating high-temperature reaction. *Compo. Sci.* 61 (7): 981-986.
- Dong, G., Xiong, J., Yang, M., Guo, Z., Wan, W. and Yi, C. 2013. Effect of Mo₂C on electrochemical corrosion behavior of Ti(C,N)-based cermets. *J. Cent. South Univ.* 20 (4): 851-858.
- Jung, J. and Kang, S. 2004. Effect of ultra-fine powders on the microstructure of Ti(CN)-xWC-Ni cermets. *Acta Mater.* 52 (6): 1379-1386.
- Kim, S., Min, K. H. and Kang, S. 2003. Rim Structure in Ti(C_{0.7}N_{0.3})-WC-Ni Cermets. *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (10): 1761-1766.
- Kwon, W. T., Park, J. S., Kim, S. W. and Kang, S. 2004. Effect of WC and group IV carbides on the cutting performance of Ti(C,N) cermet tools. *Int. J. Mach. Tool. Manu.* 44 (4): 341-346.
- Kumar, M. B. V., Balasubramaniam, R. and Basu, B. 2007. Electrochemical behavior of TiCN-Ni-based cermets. *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (1): 205-210.

- Qi, F. and Kang, S. 1998. A study on microstructural changes in Ti(CN)-NbC-Ni cermets. *Mater. Sci. Eng., A.* 251 (1-2): 276-285.
- Shokrani, A., Dhokia, V., and Newman, S. T. 2012. Environmentally conscious machining of difficult-to-machine materials with regard to cutting fluids. *Int. J. Mach. Tool Manu.* 57: 83-101.
- Thakare, M. R., Wharton, J. A., Wood, R. J. K. and Menger, C. 2007. Exposure effects of alkaline drilling fluid on the microscale abrasion-corrosion of WC-based hardmetals. *Wear* 263 (1-6): 125-136.
- Upadhyaya, G.S. 1998, *Cemented Tungsten Carbides: Production, Properties, and Testing*, New Jersey: Noyes Publications.
- Wan, W., Xiong, J., Guo, Z., Dong, G. and Yi, C. 2013. Effects of Cr_3C_2 addition on the erosion-corrosion resistance of Ti(C,N)-based cermets in alkaline conditions. *Tribol. Int.* 64: 178-186.
- Wan, W., Xiong, J., Yang, M., Guo, Z., Dong, G. and Yi, C. 2012. Effects of Cr_3C_2 addition on the corrosion behavior of Ti(C, N)-based cermets. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 31: 179-186.
- Wang, J., Liu, Y., Feng, Y., Ye, J. and Tu, M. 2009. Effect of NbC on the microstructure and sinterability of Ti(C_{0.7}, N_{0.3})-based cermets. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 27 (3): 549-551.
- Yi, C., Fan, H., Xiong, J., Guo, Z., Dong, G., Wan, W. and Chen, H. 2013. Effect of WC content on the microstructures and corrosion behavior of Ti(C, N)-based cermets. *Ceram. Int.* 39 (1): 503-509.
- Ying, X., Xiong, J., Guo, Z., Chen, J., Xiong, S., Yang, M. and Fan, H. 2011. Effect of VC addition on the microstructure and properties of Ti(C,N)-based nano cermets. *Rare Metals* 30 (6): 583-588.
- Zhang, Q., Lin, N. and He, Y. 2013. Effects of Mo additions on the corrosion behavior of WC-TiC-Ni hardmetals in acidic solutions. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 38: 15-25.