

บทที่ 1

บทนำ

เหล็กเป็นวัสดุพื้นฐานที่สำคัญและมีการใช้งานกันมากในหลากหลายอุตสาหกรรม เช่น อุตสาหกรรมก่อสร้าง อุตสาหกรรมยานยนต์ อุตสาหกรรมเครื่องจักรกล อุตสาหกรรมเครื่องใช้ไฟฟ้า และอุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์อาหาร เป็นต้น ด้วยสมบัติเด่นในด้านความแข็งแรง ความเหนียว และความทนทานต่อการสึกหรอ อย่างไรก็ตามข้อด้อยที่สำคัญของเหล็ก คือ การเกิดสนิม ซึ่งจะส่งผลให้เหล็กเกิดการเสื่อมสภาพ แนวทางหนึ่งในการป้องกัน คือ การเคลือบผิวเหล็กไม่ให้สัมผัสกับบรรยากาศ ซึ่งสังกะสีเป็นโลหะที่ได้รับความนิยมในการนำมาใช้ชุบเคลือบเหล็ก เนื่องจากมีราคาถูกและสังกะสียังมีสมบัติที่ต่างจากโลหะชนิดอื่นคือ มีสมบัติในการป้องกันการกัดกร่อนแบบคาโทดิกจากการที่มีค่า standard electrode potential ที่ต่ำกว่าเหล็ก ($Zn = -0.76\text{ V}$, $Fe = -0.44\text{ V}$) ดังนั้นเมื่ออยู่ภายใต้สภาวะที่ก่อให้เกิดการกัดกร่อน ผิวเคลือบสังกะสีซึ่งมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่าจึงเกิดการกัดกร่อนก่อนเนื้อเหล็ก

การเคลือบสังกะสีบนผิวเหล็กสามารถทำได้ใน 3 วิธีการ คือ การชุบสังกะสีแบบจุ่มร้อน การเคลือบสังกะสีแบบใช้ไฟฟ้า และการเคลือบสังกะสีแบบไม่ใช้ไฟฟ้า ซึ่งวิธีการเคลือบสังกะสีแบบใช้ไฟฟ้าเป็นวิธีการที่มีการใช้งานอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ และนิยมใช้ในผลิตภัณฑ์ที่ต้องการผิวเคลือบสังกะสีที่สามารถควบคุมความหนาของชั้นเคลือบได้ และมีผิวเรียบ สวยงาม

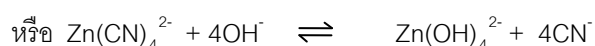
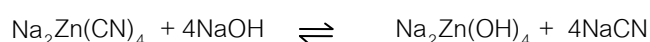
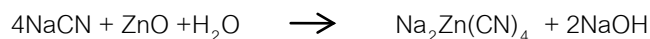
ปัจจุบันประเทศไทยมีโรงงานอุตสาหกรรมการผลิตเหล็กเคลือบสังกะสีด้วยไฟฟ้าอยู่เป็นจำนวนมากโดยมีการผลิตด้วยระบบที่ใช้ไฮยาโนด และระบบที่ไม่ใช้ไฮยาโนดซึ่งแบ่งออกได้เป็นแบบกรดและแบบด่าง ซึ่งเทคโนโลยีและสารเคมีที่ใช้ในกระบวนการเคลือบเป็นปัจจัยสำคัญที่มีบทบาทในการกำหนดลักษณะของผิวเคลือบ ได้แก่ ความสม่ำเสมอของผิวเคลือบ ความมันเงา อัตราเร็วในการชุบเคลือบ และยังมีผลต่อผิวเคลือบภายหลังการทำ passivation โดยข้อมูลจากการศึกษาในงานวิจัยที่ผ่านมาแสดงให้เห็นว่า เทคโนโลยีและสารเคมีที่ใช้ในกระบวนการเคลือบจะมีผลต่อลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของผิวเคลือบ

ในงานวิจัยนี้จึงเป็นการศึกษากระบวนการชุบเคลือบสังกะสีด้วยไฟฟ้าในระบบต่างๆ ที่ใช้งานอยู่ในอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ โดยนำผลการวิเคราะห์ทดสอบมาหาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างทางจุลภาคของผิวเคลือบต่อสมบัติความต้านทานการกัดกร่อนของชิ้นงาน ซึ่งผลการวิจัยดังกล่าวจะเป็นประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมการผลิตเหล็กเคลือบสังกะสีโดยสามารถนำมาใช้เป็นแนวทางในการประเมินสมบัติความต้านทานต่อการกัดกร่อนจากโครงสร้างทางจุลภาคของเหล็กเคลือบสังกะสี นอกจากนี้ยังใช้เป็นแนวทางในการพัฒนาสารเติมแต่งขึ้นในประเทศต่อไป

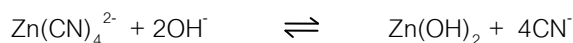
1.1 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (Information) ที่เกี่ยวข้อง

การชุบเคลือบสังกะสีด้วยไฟฟ้านั้น ไอออนของโลหะที่ใช้เป็นผิวเคลือบจะเกิดการเคลื่อนที่จากขั้วบวกไปยังขั้วลบ โดยกระแสไฟฟ้าที่ผ่านเข้าไปในสารละลายนั้นจะส่งผลให้ชิ้นงานที่ขั้วแคโทดถูกเคลือบโดยโลหะที่อยู่ในสารละลาย ซึ่งในที่นี้ใช้สังกะสีเป็นแอโนด และชิ้นงานเหล็กเป็นแคโทดจุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยสารเติมแต่ง (additives) ได้แก่ สารที่ทำหน้าที่ช่วยทำให้การเคลือบติดของสังกะสีบนผิวเหล็กเป็นไปอย่างสม่ำเสมอ (carrier) และสารที่ช่วยทำให้ผิวเคลือบมีความมันเงา (brightener)

นับตั้งแต่อดีตจนถึงช่วงปี 1970 ระบบการชุบเคลือบสังกะสีด้วยไฟฟ้ามักใช้สารประกอบที่มีไซยาไนด์เป็นองค์ประกอบ เนื่องจากเป็นสารที่มีสมบัติช่วยทำความสะอาดผิวเหล็กก่อนการชุบเคลือบไปในตัวจึงทำให้ได้ผิวชุบที่ดี มีความสวยงาม ซึ่งสารเคมีหลักที่ใช้ในบ่อชุบได้แก่ $\text{Zn}(\text{CN})_2$, ZnO , NaCN , NaOH โดยสารประกอบเชิงซ้อนของสังกะสีจะเป็นตัวให้สังกะสีไปยึดติดบนชิ้นงาน ส่วนไซยาไนด์ช่วยทำให้ชิ้นงานมีความเรียบและผิวมีความเงาใน ขณะที่ไฮดรอกไซด์จะช่วยทำให้การละลายของขั้วบวกดีขึ้น การสูญเสียของไซยาไนด์ลดลง อัตราเร็วในการเคลือบผิวสูงขึ้น โดยปฏิกิริยาการชุบเคลือบที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้ [1, 2]



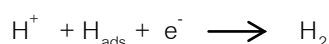
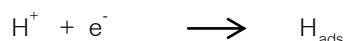
การเติม NaOH ลงไปในน้ำยาจึงเป็นการลดปริมาณ cyanide zinc complex และเพิ่มปริมาณความเข้มข้น zincate ion ทั้งนี้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วคาโทดเป็นดังนี้



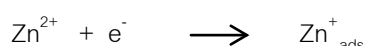
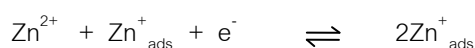
แต่ด้วยข้อจำกัดเรื่องอันตรายของสารเคมีต่อสิ่งแวดล้อม จึงทำให้มีการพัฒนาสารประกอบที่ไม่ใช่ไซยาไนด์ออกสู่ตลาดเพื่อใช้แทนสารเดิม ปัจจุบันกระบวนการชุบเคลือบสังกะสีด้วยไฟฟ้าที่ใช้ในอุตสาหกรรมส่วนใหญ่เป็นแบบไม่ใช่ไซยาไนด์ซึ่งโดยทั่วไปแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทคือ แบบกรดและแบบด่าง [1]

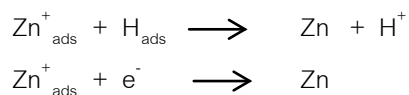
การชุบเคลือบสังกะสีแบบกรดใช้น้ำยาชุบที่แบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด คือ ชนิดคลอไรด์ซึ่งมีองค์ประกอบที่สำคัญ ได้แก่ ZnCl_2 , KCl , NH_4Cl , boric acid, additive และชนิดซัลเฟตซึ่งมีองค์ประกอบที่สำคัญ ได้แก่ ZnSO_4 , aluminiumsulphate, NaCl , boric acid, additive [3] โดยควบคุม pH อยู่ในช่วง 2-6 ที่อุณหภูมิ 15 – 55 องศาเซลเซียส [1] ทั้งนี้สารเคมีประเภทเกลือคลอไรด์ของโซเดียม อะลูมิเนียม สังกะสีหรือแอมโมเนียม ในน้ำยาชุบจะทำหน้าที่เป็นตัวเพิ่มการนำไฟฟ้าของสารละลาย กรดบอริกทำหน้าที่เป็นบัฟเฟอร์ ควบคุมค่าความเป็นกรดด่างของน้ำยาชุบ การชุบเคลือบวิธีนี้มีข้อดีคือ มีอัตราการชุบเคลือบเร็ว ได้ผิวเคลือบที่มีความเงา ต้นทุนการชุบต่ำ เหมาะสำหรับงานชุบที่เป็นเหล็กหล่อและเหล็กที่มีคาร์บอนสูง แต่มีข้อเสียคือ สนิมเคลือบที่ได้หลังจากการทำ passivation กรณีที่ต้องการทำสีดำจะได้สีที่ไม่ดีสนิท และคลอไรด์ที่มีอยู่ในระบบจะเป็นอันตรายต่อผู้ปฏิบัติงานและมีฤทธิ์กัดกร่อนโครงสร้างและอุปกรณ์ในกระบวนการผลิตของโรงงาน

สำหรับปฏิกิริยาการชุบเคลือบของการใช้น้ำยาระบบกรดนั้นได้มีการอธิบายปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่บริเวณขั้วคาโทดไว้ว่ามีความเกี่ยวข้องกับการดูดซับอะตอมไฮโดรเจนไว้ที่ขั้ว (H_{ads}) ดังนี้ [1]

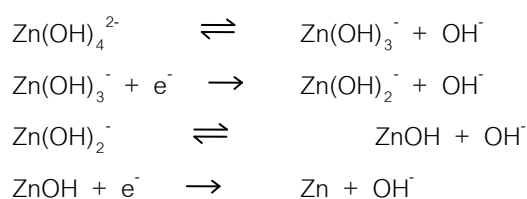


ทั้งนี้ปฏิกิริยาการชุบเคลือบของสังกะสีเกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดักชันของ Zinc ion ในสารละลายและ Zn^+_{ads} ที่ถูกดูดซับไว้ที่ผิวโลหะดังนี้





สำหรับการชุบเคลือบแบบต่างนั้นมีส่วนประกอบในน้ำยาชุบ ได้แก่ Zn, NaOH หรือ KOH และสารเติมแต่ง มีการควบคุมอุณหภูมิอยู่ในช่วง 15 – 45 องศาเซลเซียส ข้อเสียของกระบวนการนี้คือ มีอัตราการชุบเคลือบช้าและผิวมีความเงาน้อยกว่าการชุบแบบกรด แต่มีจุดเด่น คือ ได้ผิวเคลือบที่มีความสม่ำเสมอ โดยมีความหนาของผิวเคลือบในช่วง low และ high current density ที่ใกล้เคียงกัน และสามารถทำ passivation สีดำได้ดี นอกจากนี้ยังมีค่าใช้จ่ายในการซ่อมบำรุงเครื่องจักรและโครงสร้างโรงงานจากการกัดกร่อนต่ำกว่าการชุบเคลือบแบบกรด [4] ทั้งนี้ปฏิกิริยาของการชุบเคลือบด้วยน้ำยาแบบต่างเป็นดังนี้ [1]



การชุบให้ได้ผิวชุบเคลือบที่ดีนั้นนอกจากจะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ ได้แก่ การเตรียมผิวชิ้นงาน ปริมาณกระแสไฟฟ้า ระยะเวลาการชุบ อุณหภูมิของบ่อชุบแล้ว ปัจจัยที่มีความสำคัญโดยเฉพาะอย่างยิ่งต่อโครงสร้างของผิวชุบเคลือบก็คือ สารเคมีที่ใช้เป็นสารเติมแต่งในน้ำยาชุบเคลือบ

สารเติมแต่งเป็นสารอินทรีย์ที่ทำหน้าที่ 2 บทบาท คือ เป็น carrier และ brightener โดยในการชุบแบบกรดนั้นสารที่ทำหน้าที่เป็น carriers ได้แก่ polyalcohol, polyamine, fatty alcohols, polyglycolethers และสารที่มีไนโตรเจนชนิด quaternary ส่วน brighteners ได้แก่ สารประเภท aliphatic, aromatic และ heterocyclic ที่มีหมู่คาร์บอนิล [1] ส่วนในการชุบแบบต่างนั้นสารที่มีการมุ่งพัฒนามากคือ สารที่ทำหน้าที่เป็น carrier ซึ่งได้แก่สารประเภท polyaliphatic amines, aliphatic polyamines, สารที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่าง heterocyclic ที่มีอะตอมไนโตรเจนกับ epihalohydrin และ polyamines ซึ่งช่วยปรับปรุงด้านความมันเงาของผิวเคลือบ [5] สารพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วย quaternary amine ซึ่งช่วยแก้ปัญหาเรื่องความสม่ำเสมอของผิวเคลือบเมื่อใช้กับสารละลายที่มีสังกะสีในปริมาณความเข้มข้นสูง [6] เป็นต้น ส่วน brightener มักเป็นสารประเภท aromatic aldehydes เช่น vanillin, anisaldehyde, veratraldehyde สารประกอบซัลเฟอร์ เช่น thiourea และสารพอลิเมอร์ เช่น polyvinylalcohol, polyvinylpyrrolidone เป็นต้น [5, 7]

สำหรับการทำ Passivation ด้วยวิธี Chromate conversion coatings นั้น เป็นกรรมวิธีที่เพิ่มสมบัติความต้านทานการกัดกร่อนให้แก่ชิ้นงานภายหลังการชุบเคลือบสังกะสี โดยทำการจุ่มชิ้นงานลงในสารละลายที่ประกอบด้วยเกลือของโครเมต ซึ่งอาจเป็น hexavalent (Cr^{6+}) หรือ trivalent (Cr^{3+}) และ activators หรือ สารที่ทำให้เกิดฟิล์ม ซึ่งได้แก่ sulfates, phosphates, fluorides เป็นต้น ขณะที่จุ่มชิ้นงานจะเกิดปฏิกิริยาระหว่างผิวโลหะกับสารละลายได้เป็นฟิล์มที่มีความบางในระดับ 0.0000001 นิ้ว ชิ้นงานที่ผ่านการชุบโครเมตจะให้สีต่างๆ เช่น สีใส สีฟ้า สีเหลือง และสีดำ เป็นต้น ซึ่งส่งผลต่อความคงทนต่อการกัดกร่อนในระดับที่แตกต่างกันออกไป [4]

ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อลักษณะผิวเคลือบที่ปรากฏ รวมทั้งลักษณะสีผิวเคลือบภายหลังการทำ Passivation ตลอดจนความสามารถในการยึดติดกับสีเคลือบโดยการชุบเคลือบแบบต่างให้ลักษณะโครงสร้างผิวเคลือบแบบ columnar ในแนวตั้งฉากกับผิวเหล็ก ซึ่งแต่ละ columnar จะมีความสูงต่ำไม่เท่ากันจึงเกิดลักษณะผิวที่ไม่เรียบ ส่งผลให้สามารถยึดเกาะกับโครเมตและสีเคลือบได้ดี ในขณะที่การชุบเคลือบแบบกรดจะให้ผิวเคลือบที่มีโครงสร้างแบบ laminar (ขนานกับผิวเหล็ก) โครงสร้างผลึกจะเกาะกันอย่างแน่นหนาและมีผิวเรียบ จึงมีความมันเงาสูง แต่มีข้อเสียคือ โครเมตและสีเคลือบจะยึดเกาะบนผิวเคลือบได้ยาก [4]

ตัวอย่างการศึกษาผลของสารเติมแต่งต่อโครงสร้างผลึกของผิวเคลือบสังกะสีโดยวิธีชุบเคลือบด้วยไฟฟ้าแบบกรดจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า โครงสร้างของผิวเคลือบในกรณีที่ไม่ใช้สารเติมแต่งมีลักษณะเป็นแผ่นบางรูปทรง hexagonal ที่เรียงซ้อนกัน (laminated) ผิวเคลือบมีความหยาบ (dull) เมื่อใช้ cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) เป็น leveler มีผลทำให้เกิดโครงสร้างรูปเข็มที่มีขนาดสม่ำเสมอ ($1\ \mu\text{m}$) ได้ผิวที่เงา แต่เมื่อใช้ CTAB ร่วมกับ brighteners คือ salicylaldehyde และ acetic acid พบว่าได้เกรนที่มีขนาดเล็กมากและมีผิวเรียบมากยิ่งขึ้น จึงได้ผิวเคลือบที่มีความมันเงา [8]

ส่วนการศึกษาผลของสารเติมแต่งต่อโครงสร้างผลึกของผิวเคลือบสังกะสีโดยวิธีชุบเคลือบด้วยไฟฟ้าแบบต่างพบว่า กรณีที่ไม่ได้ใช้สารเติมแต่งผิวเคลือบจะมีความขรุขระมาก แต่เมื่อใช้สารที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่าง imidazole กับ epihalohydrin จะมีผลทำให้ zinc dendrites หายไปและเกิดการรวมตัวของเกรนและเมื่อใช้ polyquaternary amine salt ซึ่งมีความหนาแน่นประจุสูงจะมีผลในการช่วยชะลอการเติบโตของ dendrites ทำให้โครงสร้างของผิวเคลือบมีความสม่ำเสมอ มีความเรียบ และโครงสร้างมีการเรียงตัวกันแน่นมากยิ่งขึ้น [9]

Li และคณะ (2014) ทำการชุบสังกะสีในระบบกรดที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดซัลเฟตโดยใช้กระแสไฟฟ้าแบบ pulse reverse พบว่า การชุบเคลือบโดยใช้พอลิอะคริลาไมด์ (polyacrylamide) เป็น additive จะได้ชั้นเคลือบสังกะสีที่มีโครงสร้างเป็น nanocrystalline โดยมีขนาดของเกรนลดลงตามปริมาณความหนาแน่นกระแสของ forward pulse ที่ใช้ ในขณะที่กระแส reverse pulse มีส่วนช่วยทำให้ผิวเคลือบมีความเรียบขึ้น ทั้งนี้โครงสร้างที่เป็น nanocrystalline ดังกล่าวสามารถช่วยปรับปรุงสมบัติของชั้นเคลือบในด้านความแข็ง และความต้านทานการกัดกร่อนให้ดีขึ้น [10]

Khorsand และคณะ (2011) ได้ศึกษาลักษณะทางโครงสร้างพื้นฐานวิทยาและความต้านทานต่อการกัดกร่อน ของแผ่นเหล็กคาร์บอนต่ำที่ผ่านการชุบสังกะสีในระบบกรดที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดซัลเฟต โดยใช้ oxalic acid และ Sn^{2+} เป็น additive พบว่า การใช้ Sn^{2+} เป็น additive ในน้ำยาเพื่อทำการชุบเคลือบบนชิ้นงานที่ผ่านการเตรียมผิวด้วยวิธี electropolish จะให้โครงสร้างของผิวเคลือบสังกะสีในลักษณะรูปทรงแผ่นหกเหลี่ยมที่มีการจัดเรียงด้วยระนาบ (002) เป็นหลัก โดยโครงสร้างดังกล่าวมีการจัดเรียงซ้อนทับกัน ซึ่งลักษณะดังกล่าวให้ค่ากระแสการกัดกร่อนที่ต่ำกว่า หรือมีความต้านทานต่อการกัดกร่อนที่ดีกว่าการชุบบนชิ้นงานที่เตรียมผิวด้วยวิธีเชิงกล ที่มีผลทำให้โครงสร้างผลึกรูปทรงหกเหลี่ยมนั้นเรียงอยู่กระจัดกระจายแยกจากกัน สำหรับกรณีการใช้ oxalic acid เป็น additive พบว่า ให้โครงสร้างของผิวเคลือบสังกะสีในลักษณะเป็นเม็ด (granular) ที่มีการจัดเรียงด้วยระนาบของรูปทรงพีระมิด (101) และปริซึม (100) และ (110) ซึ่งโครงสร้างดังกล่าวเป็นรูปทรงที่มีโอกาสสัมผัสกับสารละลายที่กัดกร่อนได้ง่ายจึงมีผลทำให้ชั้นเคลือบดังกล่าวมีค่ากระแสการกัดกร่อนที่สูงได้เช่นกัน [11]