# บทที่ 2
# การศึกษาข้อมูลเบื้องต้น

## 2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

ในส่วนนี้จะแสดงถึงทฤษฎีพื้นฐานที่เกี่ยวข้องโดยต่อเนื่องกับการชุบสังกะสีแบบจุ่มร้อน ได้แก่เฟสไดอะแกรมของเหล็กกับสังกะสี เฟสที่เกิดขึ้นจากกระบวนการชุบสังกะสีโดยวิธีทั่วไปและคุณสมบัติเฉพาะของแต่ละเฟสนั้นๆ และทฤษฎีในเรื่องของการชุบไฟฟ้า

### 2.1.1 สังกะสี

สังกะสีเป็นโลหะสีขาวปนน้ำเงินถูกค้นพบครั้งแรกในปี พ.ศ. 2289 โดยนักเคมีชาวเยอรมันที่ค้นพบสังกะสีบริสุทธิ์ สังกะสีมีจุดหลอมเหลวที่ต่ำ มีสมบัติเชิงกลคือเป็นโลหะที่มีความอ่อนที่อุณหภูมิปกติ มีความเหนียวต่ำและมีความแข็งเปราะสามารถดึงยืดได้น้อยเนื่องจากมีโครงผลึกเป็นรูปหกเหลี่ยม แหล่งที่พบสังกะสีมากของโลกอยู่ที่ประเทศออสเตรเลีย ประเทศในทวีปเอเชียและประเทศสหรัฐอเมริกา สำหรับในประเทศไทยแหล่งที่มีการพัฒนาเหมืองแร่สังกะสีและมีกำลังผลิตมากที่สุดในประเทศอยู่ที่บริเวณผาแดง อำเภอแม่สอด จังหวัดตากและแหล่งตะกั่ว-สังกะสีบ้านสองท่อ อำเภอทองผาภูมิ จังหวัดกาญจนบุรี แร่สังกะสีมักพบร่วมกับแร่ตะกั่วโดยสังกะสีที่พบจะอยู่ในรูปของสารประกอบหลายรูปแบบซึ่งมีทั้งซัลไฟด์ ออกไซด์ ซัลเฟต ซิลิเกต และคาร์บอเนต แต่แร่สังกะสีที่สำคัญและนำมาใช้ในการถลุงโลหะสังกะสีได้แก่ สังกะสีซัลไฟด์ (ZnS)

ประโยชน์และการนำไปใช้ของสังกะสีเนื่องจากสังกะสีมีความต้านทานการกัดกร่อนที่ดีในสภาวะสิ่งแวดล้อมทั่วไปอีกทั้งยังเป็นธาตุที่จัดอยู่ในกลุ่มก่อปฏิกิริยาได้ดี (Reactive metal) อยู่ในอันดับท้ายกลุ่มซึ่งประกอบด้วย อะลูมิเนียม ไทเทเนียม และแมกนีเซียม จึงมักนำมาใช้ในการเคลือบผิวเหล็กเพื่อเพิ่มสมบัติความต้านทานการกัดกร่อนหรือป้องกันการเกิดสนิมของเหล็ก เนื่องจากสังกะสีมีความไวต่อการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนมากกว่าเหล็กและสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชั่นเป็นชั้นปกป้องของออกไซด์และคาร์บอเนต ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$) ก่อนจนกระทั่งสังกะสีถูกกัดกร่อนไปจนหมด ในการชุบด้วยสังกะสีสามารถเคลือบได้หลายวิธีเช่นการชุบสังกะสีแบบจุ่มร้อนในอ่างสังกะสีซึ่งเป็นกระบวนการหลักที่มีการนำไปใช้ของสังกะสีมากที่สุด การเคลือบโดยไฟฟ้าเคมีและโดยการพ่น การนำไปใช้อื่นๆเช่นการผลิตแบตเตอรี่เนื่องจากสังกะสีมีศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนที่ต่ำซึ่งอยู่ที่ -0.76 โวลต์จึงเหมาะแก่การนำไปทำเป็นขั้วแอโนดของแบตเตอรี่ หรือใช้ในอุตสาหกรรมโลหะทองเหลืองซึ่งใช้สังกะสีเป็นโลหะผสมกับทองแดง นอกจากนี้จากจุดหลอมเหลวที่ต่ำของสังกะสีจึงนิยมใช้ในงานหล่อโลหะเช่นกันโดยมักผสมทองแดง อะลูมิเนียมหรือแมกนีเซียมปริมาณเล็กน้อยเป็นโลหะผสมเพื่อให้สามารถนำมาหล่อเป็นรูปทรงต่างๆ ได้ง่าย และคงขนาด

แม่นยำ จึงใช้มากในอุตสาหกรรมหล่อผลิตภัณฑ์ เช่น คาร์บูเรเตอร์ มือจับประตู บานพับประตู ของเด็กเล่น เป็นต้น [20]

**คุณสมบัติทั่วไปของสังกะสี**

<u>คุณสมบัติทางฟิสิกส์</u>

| | |
|---|---|
| น้ำหนักอะตอม | 65.38 g/mol |
| ระบบผลึก(Crystal Structure) | HCP |
| ความหนาแน่น (อุณหภูมิห้อง) | 7.14 $g/cm^3$ |
| อุณหภูมิหลอมเหลว | 692.68 K (419.53 °C, 787.15 °F) |
| อุณหภูมิกลายเป็นไอ | 1180 K (907 °C, 1665 °F) |
| ความร้อนจำเพาะ (25°C) | 25.470 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ |
| ความร้อนแฝงของการหลอมละลาย | 7.32 kJ/ mol |
| ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ | 123.6 $kJ \cdot mol^{-1}$ |
| สัมประสิทธิ์การขยายตัว(25°C) | 30.2 $\mu m \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ |
| ความต้านทานไฟฟ้า (20°C) | 59.0 $n\Omega \cdot m$ |
| สภาพตัวนำความร้อน (25°C) | 116 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ |

### 2.1.2 นิกเกิล

นิกเกิลเป็นโลหะที่มีความมันวาวคล้ายเงินถูกค้นพบครั้งแรกในปี พ.ศ. 2294 ในประเทศรัสเซียโดยประเทศที่มีปริมาณของนิกเกิลมากพอที่จะใช้ในเชิงพาณิชย์นั้นมีเพียงไม่กี่ประเทศได้แก่ รัสเซีย, แคนนาดา, อินโดนีเซีย, จีน, พม่าและฟิลิปปินส์ โดยนิกเกิลที่พบตามธรรมชาติจะอยู่ในรูปของนิกเกิลซัลไฟด์ซึ่งปนอยู่กับแร่ทองแดง โคบอลต์ และแร่โลหะที่อยู่ในกลุ่มของแพลทินัม กลุ่มประเทศที่มีความต้องการนิกเกิลเป็นกลุ่มประเทศในทวีปยุโรปและเอเชีย นิกเกิลมีสมบัติการนำไฟฟ้าและการนำความร้อนที่ต่ำ, มีความต้านทานต่อการสึกกร่อนที่ดีและมีสมบัติความต้านทานการกัดกร่อนที่สูงจึงนิยมใช้นิกเกิลเป็นโลหะในการชุบด้วยไฟฟ้า นิกเกิลถูกนำไปใช้ในงานชุบโลหะ เช่นการผลิตเหรียญ, การผลิตแม่เหล็ก รวมไปถึงการผลิตเครื่องใช้สอยเป็นต้น,[20]

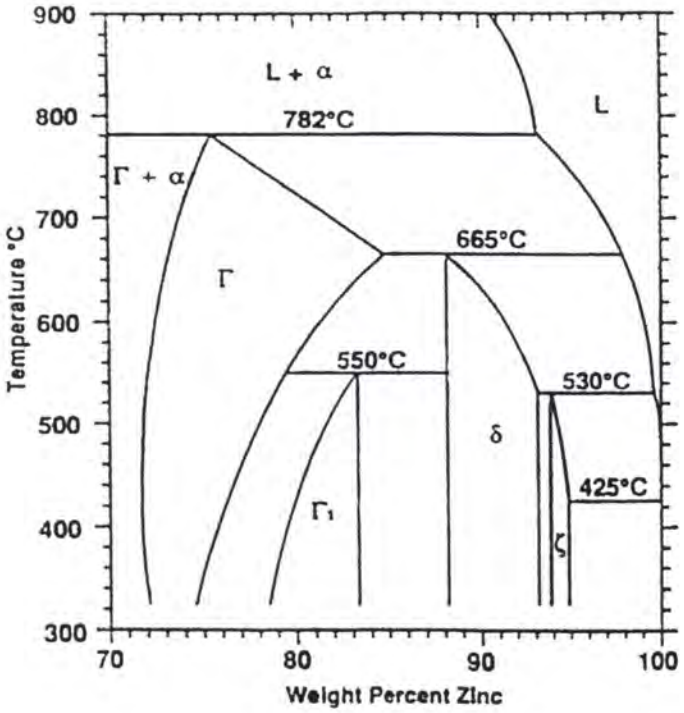
**คุณสมบัติทั่วไปของนิกเกิล**

<u>คุณสมบัติทางฟิสิกส์</u>

| | |
|---|---|
| น้ำหนักอะตอม | 58.69 g/mol |
| ระบบผลึก(Crystal Structure) | FCC |
| ความหนาแน่น (อุณหภูมิห้อง) | 8.89g/cm$^3$ |
| อุณหภูมิหลอมเหลว | 1728 K (1455 °C, 2651 °F) |
| อุณหภูมิกลายเป็นไอ | 3186 K (2913 °C, 5275 °F) |
| ความร้อนจำเพาะ (25°C) | 26.07 J·mol$^{-1}$·K$^{-1}$ |
| ความร้อนแฝงของการหลอมละลาย | 17.48 kJ·mol$^{-1}$ |
| ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ | 377.5 kJ·mol$^{-1}$ |
| สัมประสิทธิ์การขยายตัว(25°C) | 13.4 µm·m$^{-1}$·K$^{-1}$ |
| ความต้านทานไฟฟ้า (20°C) | 69.3 nΩ·m |
| สภาพตัวนำความร้อน (25°C) | 90.9 W·m$^{-1}$·K$^{-1}$ |

**2.1.3 แผนภูมิสมดุลของเหล็กกับสังกะสี**

คำอธิบายอย่างย่อของเฟส intermediate แต่ละชั้นที่เกิดในเหล็กชุบสังกะสีแบบจุ่มร้อนจะเรียงลำดับจากปริมาณของเหล็กที่เพิ่มขึ้นในแต่ละเฟส




ภาพที่ 2.1 แผนผังระบบสององค์ประกอบของเหล็กและสังกะสีในบริเวณที่มีปริมาณของสังกะสีเป็นส่วนมาก

1. เฟสซีตา (zeta, ζ)

เฟสซีตา (ζ), $FeZn_{13}$, จะมีปริมาณของเหล็กเป็นองค์ประกอบอยู่ในช่วง 5-6 wt% เกิดจากปฏิกิริยาเพอริเทกติกระหว่างเฟสเดลตา (δ) และสังกะสีที่หลอมเหลวที่อุณหภูมิ 530 ± 10 °C ซึ่งถูกค้นพบในระหว่างงานศึกษาการควบคุมการแพร่ในระบบที่ไม่มีธาตุอะลูมิเนียม พบว่าเฟสซีตา (ζ) เกิดขึ้นระหว่างชั้นสังกะสีเฟสเอตา (eta, η) และเฟสเดลตา(δ) เฟสเซตา (ζ) นั้นเป็นผลึกที่มีรูปร่างสัณฐานเหมือนกัน (isomorphous) โดยเป็นยูนิตเซลล์แบบโมโนคลินิกซึ่งมีโครงสร้างอะตอมที่มีอะตอมของเหล็กล้อมรอบด้วย 12 อะตอมของสังกะสีที่จุดยอดของไอโคซาดรอน (icosahedrons) ที่มีความบิดเบี้ยวเล็กน้อย โดยแต่ละไอโคซาดรอนจะเชื่อมเข้าด้วยกันเป็นและรวมเข้าด้วยกันเป็นโครงสร้างเฮกซะโกนอล

2. เฟสเดลตา (delta, δ)

เฟสเดลตา (δ), $FeZn_{10}$, จะมีปริมาณของเหล็กเป็นองค์ประกอบอยู่ในช่วง 7.0-11.5 wt% โครงสร้างเป็นยูนิตเซลล์เฮกซะโกนอลซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาเพอริเทกติกอีกปฏิกิริยาหนึ่งของเฟสแกมมา (Γ) และสังกะสีที่หลอมเหลวที่อุณหภูมิ 665 °C ในอดีตเฟสเดลตา (δ) ถูกแบ่งออกเป็น 2 โครงสร้างทางจุลภาคคือ เดลตา 1P, โครงสร้างที่เรียกว่า Palisade จะพบในฝั่งที่มีสังกะสีมาก

และ เดลตา 1K ซึ่งเป็นโครงสร้างที่แน่นกว่าจะพบในฝั่งที่มีเหล็กมากกว่าและจะพบมากสำหรับการชุบสังกะสีเป็นเวลานาน (4ชั่วโมง) และอุณหภูมิสูง (553 °C) แต่ก็พบว่าโครงสร้างทางจุลภาคของทั้งสองมีโครงสร้างผลึกเหมือนกัน ปัจจุบันจึงจัดเป็นชนิดเดียวกันคือเฟสเดลตา (δ)

3. เฟสแกมมา 1 (gamma 1, Γ 1)

เฟสแกมมา 1 (Γ 1), $Fe_5Zn_{21}$, จะมีโครงสร้างเป็นลูกบาศก์แบบเฟซเซ็นเตอร์มีปริมาณของเหล็กเป็นองค์ประกอบอยู่ในช่วง 17-19.5 wt% ที่อุณหภูมิ 450 °C เกิดจากปฏิกิริยาเพอริเทกตอยด์ ระหว่างเฟสแกมมา (Γ) และเฟสเดลตา (δ) ที่อุณหภูมิ 550 ± 10 °C เฟสแกมมา 1 (Γ 1) เป็นชั้นที่ไม่ได้รับการรบกวนระหว่างเฟสแกมมาและเดลตา สามารถผลิตขึ้นได้ระหว่างการให้อุณหภูมิต่ำเป็นช่วงระยะเวลานาน เฟสแกมมานั้นจัดว่าเป็นชั้นที่มีความแข็งในระดับไมโครมากที่สุดดังที่รายงานไว้ในตารางที่ 2.1

4. เฟสแกมมา (gamma, Γ)

เฟสแกมมา (Γ), $Fe_3Zn_{10}$, มีโครงสร้างเป็นลูกบาศก์แบบบอดีเซ็นเตอร์และมีปริมาณของเหล็กเป็นองค์ประกอบอยู่ในช่วง 23.5-28.0 wt% ที่อุณหภูมิ 450 °C เฟสนี้เกิดจากปฏิกิริยาเพอริเทกติก ที่ 782 °C ระหว่างเหล็ก α และสังกะสีหลอมเหลว [1]

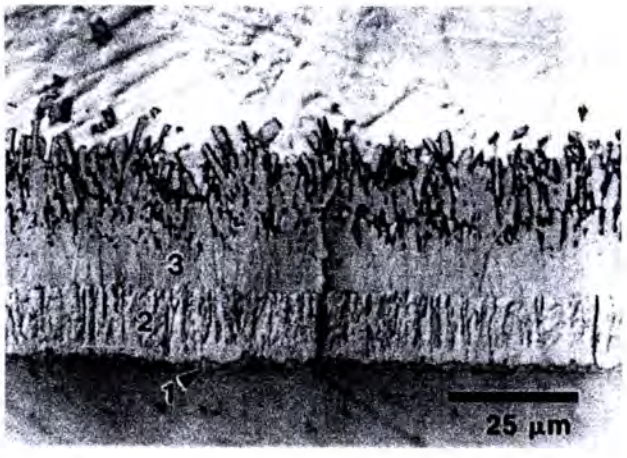
ตารางที่ 2.1 ลักษณะของเฟสที่เกิดในโลหะผสมของเหล็กและสังกะสี [1]

| Phases | Formula | Crystal structure | VHN (25 mg) | VHN (25g) |
|---|---|---|---|---|
| αFe | Fe(Zn) | BCC | 104 | 86 |
| Γ | $Fe_3Zn_{10}$ | BCC | 326 | - |
| $\Gamma_1$ | $Fe_5Zn_{21}$ | FCC | 505 | - |
| δ | $FeZn_{10}$ | Hexagonal | 358 | 273 |
| ζ | $FeZn_{13}$ | Monoclinic | 208 | 118 |
| ηZn | Zn(Fe) | HCP | 52 | 41 |

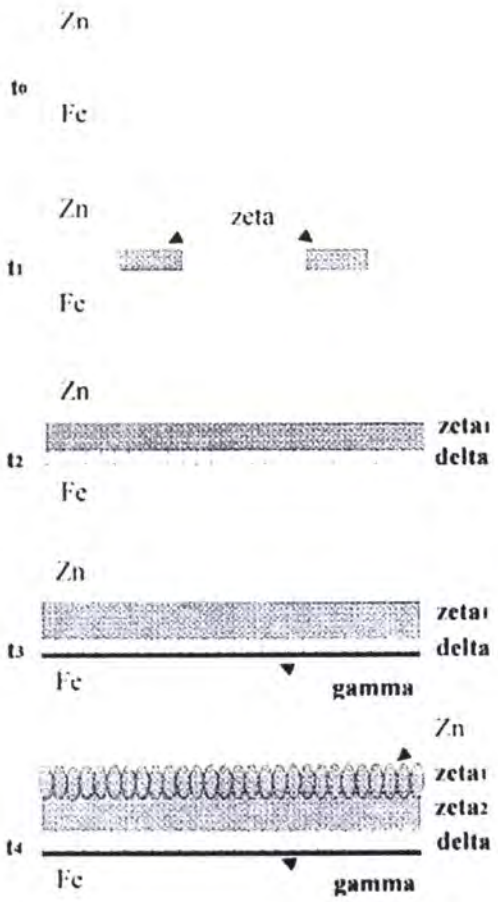
โดยอัตราการโตของชั้น intermediate จะแสดงด้วยสมการอัตราการโต power law ดังสมการ $Y = Kt^n$ โดยที่ Y คือความหนาของชั้นเคลือบ, K คือค่าคงที่ของอัตราในการโต, t คือระยะเวลาในการจุ่มร้อน, n คือค่าคงที่ของอัตราในการโตกับเวลา ซึ่งหากพิจารณาชั้นอัลลอยทุกชั้นโดยรวมแล้ว exponent จะอยู่ที่ 0.5 โดยที่ n = 0.2-0.5 สำหรับเฟสแกมมา (Γ), n = 0.58-0.64 สำหรับชั้นเฟส delta (δ) และ n = 0.2-0.3 สำหรับชั้นเฟสซีตา (ζ) ซึ่งจากค่าเลขชี้กำลังที่ต่างกันไปของแต่ละชั้นเฟสแสดงถึงว่าแต่ละชั้น intermediate มีอัตราการโตที่แตกต่างกัน [2]

### 2.1.4 การเกิดเฟสของเหล็กและสังกะสี

เมื่อเหล็กถูกจุ่มลงในสังกะสีที่หลอมเหลว ณ อุณหภูมิปกติที่ใช้ในการกัลวาไนซ์ (450-490 °C) จากเฟสไดอะแกรมของเหล็กและสังกะสีจะเห็นได้ว่าชั้นที่เกิดควรเป็นไปตามลำดับดังนี้: เหล็ก α ที่มีสังกะสีอิ่มตัว, เฟสแกมมา (Γ), เฟสแกมมา 1 (Γ1), เฟสเดลตา(δ), เฟสซีตา (ζ) และเฟสเอตา (η) แต่อย่างไรก็ตามลำดับในการเกิดนิวเคลียสผลึกของเฟสเหล็กและสังกะสีที่เกิดขึ้นจริงคือที่ผิวรอยต่อจะเริ่มด้วยเฟสซีตา (ζ), เฟสเดลตา (δ) และหลังจากเวลาบ่มเพาะจะเกิดเฟสแกมมา (Γ) ดังในภาพที่ 2.2 ซึ่งเป็นภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์แบบแสง ชั้นของเฟสแกมมา (Γ) จะมีความบางมากซึ่งชั้นนี้ถูกพิจารณาว่ามีทั้งเฟส Γ และ Γ1 การพัฒนาของชั้นเฟสของเหล็กและสังกะสีนั้นได้ถูกแสดงไว้เป็นแผนผังดังภาพที่ 2.3




ภาพที่ 2.2 โครงสร้างระดับจุลภาคของชั้นเคลือบสังกะสี ที่เกิดขึ้นหลังจากการจุ่มร้อนเป็นเวลา 300 วินาที ณ อุณหภูมิ 450 °C (1) เฟสแกมมา (Γ), (2) เฟสเดลตา (δ), (3) เฟสซีตา (ζ) [1]




ภาพที่ 2.3 แผนผังของการเกิดชั้นเฟสของเหล็กและสังกะสีในเตาหลอมกัลวาไนซ์ 0.00 wt% อะลูมิเนียม-สังกะสี, t0 หมายถึงระยะเวลาเริ่มต้นและการพัฒนาของชั้นเฟสเกิดขึ้นตามเวลา t0, t1, t2, t3 และ t4 ตามลำดับ[21]

โดยที่ลำดับของปฏิกิริยานั้นจะเกิดขึ้นตามเวลาที่ดำเนินไป เวลาเริ่มต้นจะแสดงที่ t0 และการพัฒนาของเฟสจะดำเนินไปตามเวลา t0<t1<t2<t3<t4 ในการศึกษาบนตัวเนื้อเหล็ก (0.003 wt% C, 0.258 wt% Mn พบว่าเฟสซีตา (ζ) นั้นเกิดเป็นนิวเคลียสผลึกทันทีจากนั้นจึงตามมาด้วยการเกิดเฟสเดลตา (δ) ที่ผิวรอยต่อของเหล็ก α กับเฟสซีตา (ζ) ยังไม่มีการยืนยันชัดเจนเกี่ยวกับระยะเวลาที่จะเริ่มเกิดเฟสซีตา (ζ) หรือ เฟสเดลตา (δ) ซึ่งเฟสทั้งสองจะพบเป็นชั้นยาวต่อเนื่องหลังจากการจุ่มลงในสังกะสีเป็นเวลา 5 วินาที ในทางกลับกันเฟสแกมมา (Γ) จะถูกพบที่เวลา t3 หลังจากเวลาดำเนินไปแล้ว 30 วินาที

โครงสร้างจุลภาคโดยทั่วไปสำหรับการชุบสังกะสีบริสุทธิ์จะแสดงดังภาพ โดยในแต่ละเฟสจะถูกยืนยันโดยการทดสอบด้วยการวิเคราะห์ด้วยอิเล็กตรอน (EPMA) ของปริมาณของเหล็ก เฟส (Γ+ Γ1) นั้นจะเห็นเป็นชั้นบางๆโดยมีชั้นรอยต่อระหว่างผิวเหล็กและชั้นเฟสเดลตา(δ) ที่ราบเรียบ

ในส่วนของเดลตา (δ) จะมีโครงสร้างจุลภาคเป็นคอลัมนาร์ ซึ่งเป็นผลจากการที่มีแนวโน้มในการโตในแนวตั้งฉากกับผิวรอยต่อในทิศทาง (0001) ของระนาบฐานของโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลหลังจากนั้นจะเกิดรอยแตกตลอดแนวระนาบฐานของเฟสเดลตา (δ) ซึ่งจะสามารถขยายไปสู่ชั้นของเฟสซีตา (ζ) ด้านบนและเฟสแกมมา (Γ+ Γ1)ที่ด้านล่างได้ เฟสซีตา (ζ)นั้นมีสองชั้นซึ่งจะขึ้นอยู่กับความอิ่มตัวยิ่งยวดของเหล็กในสังกะสีหลอมเหลว เช่นเดียวกับเฟสเดลตา (δ), เฟสซีตา (ζ) นั้นมีโครงสร้างจุลภาคแบบคอลัมนาร์ซึ่งอิ่มตัวด้วยเหล็ก การโตอย่างต่อเนื่องของผลึกเหล่านี้เกิดขึ้นค่อนข้างมากกว่าการเกิดผลึกใหม่ของเฟสเดลตา(δ) อย่างไรก็ตามหากสังกะสีหลอมเหลวนั้นอิ่มตัวด้วยเหล็กและยังมีความสามารถเพียงพอในการเกิดผลึกใหม่ ผลึกของเฟสเดลตา(δ) มากมายที่มีขนาดเล็กสามารถเกิดในสังกะสีหลอมเหลวได้และจะถูกแยกกันอยู่จากการเย็นตัวของเฟสเอตา (η) [1, 21]

### 2.1.5 กระบวนการชุบสังกะสีด้วยวิธีการจุ่มร้อน

วิธีการจุ่มร้อนนั้นเป็นวิธีที่ใช้กันมากว่าร้อยปีแล้วและสามารถทำได้ทั้งกระบวนการผลิตแบบเป็นกะ หรือกระบวนการผลิตแบบต่อเนื่อง โดยขั้นตอนที่สำคัญประกอบด้วยสองขั้นตอนหลัก คือขั้นตอนการเตรียมชิ้นงาน ซึ่งโลหะหรือเหล็กที่จะถูกกัลวาไนซ์ต้องมีผิวที่สะอาด จากนั้นจึงตามด้วยการจุ่มลงในสังกะสีหลอมเหลวที่จะเคลือบชิ้นงานด้วยฟิล์มที่มีความยึดเกาะที่ดี กระบวนโดยทั่วไปนิยมใช้กระบวนการผลิตแบบเป็นกะ โดยวิธีนี้สามารถใช้กับชิ้นงานได้หลากหลายรูปแบบและถ้าเป็นชิ้นส่วนประกอบก็สามารถแยกทำทีละชิ้นได้ มีช่วงเวลาในการผลิตที่สั้น สิ่งที่ต้องพิจารณาคือลดการปฏิบัติงานแบบทำด้วยมือให้ลดน้อยที่สุด โดยทั่วไปกระบวนการชุบสังกะสีด้วยวิธีการจุ่มร้อนจะแบ่งออกเป็นขั้นตอนหลักๆได้ดังนี้

2.1.5.1 การทำความสะอาด

ประสิทธิภาพของกระบวนการนี้ขึ้นอยู่กับการเตรียมผิวและทำความสะอาดชิ้นงานเป็นอย่างมาก เพื่อให้เกิดการเข้ากระทำที่รวดเร็วและสม่ำเสมอของสังกะสีหลอมเหลว จึงเป็นเรื่องสำคัญที่ออกไซด์และไขมันจะต้องถูกกำจัดเพื่อให้สามารถเกิดอัลลอยได้ทั่วทั้งผิวเหล็ก โดยจะเริ่มจากการกำจัดคราบไขมันก่อน หากชิ้นงานนั้นเกิดสเกลอย่างมากอาจจำเป็นต้องขัดโดยวิธีการพ่นขัดด้วยเม็ดคม จากนั้นชิ้นงานจะถูกนำไปจุ่มในน้ำกรดเพื่อทำการกำจัดฟิล์มของออกไซด์ กรดไฮโดรคลอริก (โดยประมาณ 14 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)[22]

2.1.5.2 การใช้น้ำยาประสาน

หลังจากแช่ในน้ำกรดแล้วชิ้นงานจะปราศจากสเกลและฟิล์มออกไซด์ ชิ้นงานจะถูกล้างในน้ำที่มีการไหลผ่านแล้วจึงทำการเคลือบด้วย น้ำยาประสานของซิงค์แอมโมเนียมคลอไรด์

($ZnCl_2 3NH_4Cl$) อุณหภูมิของน้ำยาชุบประสานนิยมใช้ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 80 °C โดยวิธีการชุบน้ำยาประสานนั้นมี 2 วิธีคือการชุบแบบแห้งและชุบแบบเปียก

ในการชุบแบบแห้งนั้นหลังจากที่ชิ้นงานได้ถูกทำความสะอาดแล้วจะนำไปจุ่มลงในสารละลายของน้ำยาประสานและจำเป็นต้องนำไปอบให้แห้งในเตาอบก่อนจะส่งไปยังเตาหลอมสังกะสี สภาวะในการอบแห้งจะอยู่ที่ประมาณ 120 °C เป็นเวลา 5 นาทีแต่ไม่ควรเกินกว่า 150 °C

ในขณะที่ชุบน้ำยาประสานแบบเปียกเมื่อน้ำยาประสานเกิดการสลายตัวชิ้นงานสำเร็จจะสามารถเกิดรอยปะทุของสังกะสีได้จากการจุ่มแบบเปียก ดังนั้นจึงมักนิยมใช้การชุบผ่านผ้าที่มีน้ำยาประสานที่อยู่เหนือเตาหลอมสังกะสีก่อนเพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนออกจากผิวเหล็กเพื่อให้ผิวที่จะทำการจุ่มร้อนปราศจากออกไซด์ จำเป็นต้องมีการเติมขี้เลื่อยหรือไขเพื่อลดการฟุ้งของฟูมจากการจุ่มลงในสังกะสีแต่วิธีนี้จะมีขั้นตอนน้อยกว่าแบบแห้งใช้อุปกรณ์และใช้พื้นที่น้อยกว่า เพราะเป็นการกวาดดังนั้นโดยปกติแล้วเมื่อชิ้นงานถูกดึงออกจะมีความหนาที่บางกว่าการชุบแบบแห้งและน้ำยาประสานที่ติดออกมาจะถูกเอาออกในขณะที่จุ่มในน้ำชุบ (quenching) โดยผ้าชุบน้ำยาประสานมีหน้าที่ดังนี้

- เพื่อทำความสะอาดผิวของชิ้นงานเพื่อที่เหล็กและสังกะสีหลอมเหลวจะสามารถทำปฏิกิริยากันได้
- เพื่อกวาดชิ้นงานในระหว่างถอนชิ้นงานขึ้นทำให้ได้ชั้นเคลือบที่บางลง
เพื่อลดอันตรายจากการปะทุของสังกะสีหลอมเหลวเมื่อชิ้นงานที่เปียกถูกจุ่มลงไป
เพื่อลดการเกิดออกซิเดชั่นที่ผิวของสังกะสีหลอมเหลวและลดการเกิดขี้เถ้า
เพื่อป้องกันการไหม้หรือได้รับความร้อนสูงเกินจากการจุ่มร้อนของชิ้นงานขนาดใหญ่หรือการชุบสังกะสีรอบที่สอง ("double dipping")
- เพื่อลดการบิดเบือนของชิ้นงานโดยการให้ความร้อนส่วนหนึ่งแก่ชิ้นงานก่อน [23]

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ห้องสมุดงานวิจัย

2.1.5.3 การกัลวาไนซ์

เตาหลอมสังกะสีจะต้องถูกรักษาอุณหภูมิที่ 450-470 °C เนื่องจากความบริสุทธิ์ของสังกะสีไม่มีผลมากนักดังนั้นจึงมักใช้สังกะสีเกรดที่มีความบริสุทธิ์ไม่มากเช่น G.O.B. หรือ Prime Western ซึ่งมีตะกั่วเป็นส่วนผสม 1.2-1.6 เปอร์เซ็นต์ ค่าการละลายของตะกั่วที่อุณหภูมินี้อยู่ที่ 1.2 เปอร์เซ็นต์ ปริมาณที่เกินกว่านี้จะอยู่ที่ก้นของเตาช่วยปกป้องเตาจากการถูกกระทำของสังกะสีและช่วยในการกำจัดกากสังกะสี ค่าการละลายของเหล็กที่อุณหภูมินี้น้อยกว่า 0.02 เปอร์เซ็นต์ หากมีเหล็กปริมาณมากกว่านี้จะทำให้เกิดกากสังกะสีซึ่งส่วนมากประกอบด้วย $FeZn_7$ ซึ่งเกิดจากเหล็ก 4-5 เปอร์เซ็นต์ ส่วนสารปนเปื้อนอื่นๆในสังกะสีเช่นทองแดงหรือแคดเมียมมีผลเล็กน้อย การใส่ดีบุกหรือแอนติโมนี (0.001 เปอร์เซ็นต์) บางครั้งช่วยให้ควบคุมให้เกิดขนาดผลึกที่ต้องการของชั้น

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
ห้องสมุดงานวิจัย
วันที่ 27 ก.ย. 2555
เลขทะเบียน 24238
เลขเรียกหนังสือ

เคลือบสังกะสีและทำให้เกิดเป็นดอกสังกะสี (spangle) อะลูมิเนียมนั้นบางครั้งถูกใส่ในปริมาณน้อย (0.005 เปอร์เซ็นต์) เพื่อลดการเกิดออกไซด์ (ash) บนผิวบนที่สัมผัสอากาศของสังกะสีหลอมเหลวในเตาหลอมและช่วยเพิ่มความเงางาม[22]

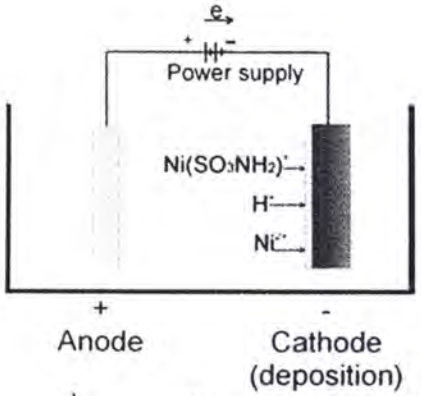
### 2.1.6 หลักการเบื้องต้นของการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า

ตัวนำไฟฟ้าคือวัสดุที่ประกอบด้วยประจุไฟฟ้าที่สามารถเคลื่อนที่ได้ แบ่งออกได้เป็นสองพวกคือ

พวกที่หนึ่ง เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ประกอบด้วยประจุไฟฟ้าที่สามารถเคลื่อนที่ได้เมื่อได้มีความต่างศักย์เกิดขึ้น โดยประจุไฟฟ้าที่เคลื่อนที่นี้ก็คือกระแสไฟฟ้า ตัวนำไฟฟ้าประเภทนี้จะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีแต่เป็นเพียงสะพานเพื่อให้ไฟฟ้าผ่านได้เท่านั้น เช่นโลหะต่างๆและแกรไฟต์

พวกที่สอง เป็นตัวนำไฟฟ้าอิเล็กโตรไลต์ (Electrolytes) ซึ่งเป็นสสารที่ประกอบด้วยไอออนอิสระสามารถนำไฟฟ้าได้ด้วยตัวมันเอง ตัวอย่างเช่นสารละลายไอออนิก

เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปในสารละลายของอิเล็กโตรไลต์ที่ดังภาพที่ 2.4 โลหะที่ต้องการชุบในขั้วแอโนดจะถูกออกซิไดส์ให้เป็นแคตไอออนที่มีประจุบวกและแคตไอออนเหล่านี้จะไปเข้ารวมกับแอนไอออนในสารละลายอิเล็กโตรไลต์และในที่สุดจะถูกรีดิวส์ไปเป็นโลหะที่เคลือบอยู่บนโลหะที่ขั้วแคโทด ในขณะที่เกิดการแยกสลายในสารละลายอิเล็กโตรไลต์นั้นจะไม่เห็นการเปลี่ยนแปลงใดๆในสารละลาย แต่ปฏิกิริยาจะเกิดให้เห็นได้ที่บริเวณขั้วอิเล็กโทรดทั้งสอง ตัวอย่างเช่นในสารละลายของอิเล็คโตรไลต์บางชนิดที่มีการใช้แผ่นขั้วพลาตินัมเป็นขั้วบวกและลบ เมื่อต่อแผ่นขั้วทั้งสองเข้ากับให้ครบวงจรและมีการจ่ายกระแสไฟฟ้า จะพบว่ามีฟองแก๊สออกซิเจนเกิดขึ้นที่ขั้วบวก และมีฟองแก๊สไฮโดรเจนเกิดขึ้นที่ขั้วลบเป็นต้น [24]




ภาพที่ 2.4 แผนผังของการชุบนิกเกิลด้วยไฟฟ้า

2.1.6.1 กฎการแยกสลายด้วยไฟฟ้าของฟาราเดย์

ความสัมพันธ์เชิงปริมาณที่มีพื้นฐานมาจากงานวิจัยทางไฟฟ้าเคมีของ ไมเคิล ฟาราเดย์ ในปีค.ศ 1834 เมื่อกระแสไฟฟ้าไหลผ่านสารละลายอิเล็กโตรไลต์โดยทางแคโทดและแอโนด โลหะ

จะละลายจากแอโนด และจะได้โลหะเกาะจับที่แคโทด โดย ฟาราเดย์ ได้ตั้งกฎความสัมพันธ์ระหว่างปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วทั้งสอง, ปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ใช้และระยะเวลาที่กระแสไฟฟ้าไหลผ่านไว้ดังนี้

กฎข้อที่หนึ่งของการแยกสลายด้วยไฟฟ้า น้ำหนักของสสารที่เปลี่ยนแปลงไปที่อิเล็กโทรดในระหว่างการแยกสลายด้วยไฟฟ้านั้นย่อมเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณของกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านที่อิเล็กโทรด โดยที่ปริมาณของกระแสไฟฟ้าหมายถึงปริมาณของประจุไฟฟ้าโดยมักตรวจวัดในหน่วยคูลอมบ์ ดังนั้นจากกฎข้อที่ 1 สามารถนำมาใช้ในการชุบโลหะได้โดยควบคุม 2 ตัวแปรคือกระแสไฟฟ้าและระยะเวลาในการชุบโลหะกล่าวคือในการชุบโลหะที่ให้มีปริมาณค่าหนึ่งจะสามารถทำได้ 2 วิธีคือใช้กระแสไฟฟ้ามากแต่ใช้เวลาสั้นๆ กับการใช้กระแสไฟฟ้าน้อยแต่ใช้เวลานานๆก็จะทำให้ได้ปริมาณโลหะที่ต้องการชุบเท่ากัน

กฎข้อที่สองของการแยกสลายด้วยไฟฟ้า สำหรับปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ให้(ประจุไฟฟ้า)นั้น น้ำหนักของธาตุที่เปลี่ยนแปลงไปที่อิเล็กโทรดจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับน้ำหนักอมมูลย์ของธาตุเหล่านั้น ทำให้ทราบว่าโลหะแต่ละชนิดนั้นมีความสามารถในการแยกสลายด้วยไฟฟ้าไม่เท่ากัน [24]

2.1.6.2 ค่าของ พีเอช (pH Values)

โดยทั่วไปสำหรับน้ำบริสุทธิ์นั้นจะมีค่าพีเอชเป็นกลางโดยที่น้ำ 1 โมเลกุลจะประกอบด้วยไฮโดรเจนไฮโดรเจน 2 อะตอม และออกซิเจน 1 อะตอมและในการแยกสลายด้วยไฟฟ้า น้ำบางส่วนจะสามารถแยกสลายออกได้เป็น ไฮโดรเจน ไอออน และไฮดรอกซิล ไอออนเล็กน้อยดังสมการ $H_2O = H^+ + OH^-$ ส่งผลให้ประสิทธิภาพที่ขั้วแคโทดลดลงเนื่องจากกระแสไฟฟ้าที่ใช้ไป บางส่วนจะไปแยกสลายน้ำ ในขณะที่ประสิทธิภาพที่ขั้วแอโนดยังคงไม่เปลี่ยนแปลงซึ่งความแตกต่างของประสิทธิภาพที่ขั้วทั้งสองนี้เป็นผลให้ภายใต้สภาวะการปฏิบัติการทั่วไปความเข้มข้นของไอออนของโลหะและค่าพีเอชของสารละลายอิเล็กโตรไลต์จะค่อยๆเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาในการชุบนิกเกิลด้วยไฟฟ้า

ค่าพีเอชนั้นมีผลต่อน้ำยาชุบมาก สำหรับการชุบนิกเกิลด้วยไฟฟ้านั้นหากน้ำยาชุบมีสภาพเป็นกรดมากเกินไปหรือมีค่าพีเอชลดลงจะมีผลกระทบต่อความเงาและมีแนวโน้มที่จะเกิดรูพรุนขึ้น แต่ถ้ามีค่าพีเอชสูงเกินไปนิกเกิลที่ได้จะมีความยืดหยุ่นต่ำ ดังนั้นการควบคุมค่าพีเอชของสารละลายไว้จึงมีความสำคัญมากซึ่งการลดค่า pH ลงทำได้โดยการเติมกรดซัลฟุริกหรือไฮโดรคลอริก มีข้อสังเกตว่าสารละลายนิกเกิลพิเศษบางชนิดอาจต้องใช้กรดอื่นๆเพื่อลด pH เช่น ซาตินนิกเกิลจะใช้กรดอะซิติก หรือ ซัลฟาเมต นิกเกิล จะใช้กรดซัลฟามิก

ความหนาแน่นของกระแสในการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าตามปกติมักจะกำหนดค่าในหน่วยของแอมป์ต่อตารางฟุต หรือแอมป์ต่อตารางเดซิเมตร การคำนวณหาพื้นที่ของชิ้นงานที่จะทำการชุบโลหะงานเพื่อที่จะกำหนดปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ต้องใช้ก็แตกต่างกันออกไป เนื่องจากแต่ละชิ้นงานก็มีพื้นที่ต่างๆกัน ด้วยเหตุนี้กระแสและพื้นที่จึงเป็นสิ่งที่ควรต้องพิจารณาเป็นอันดับแรกเสมอ[25]

2.1.6.3 สารละลายนิกเกิลสำหรับการชุบไฟฟ้า

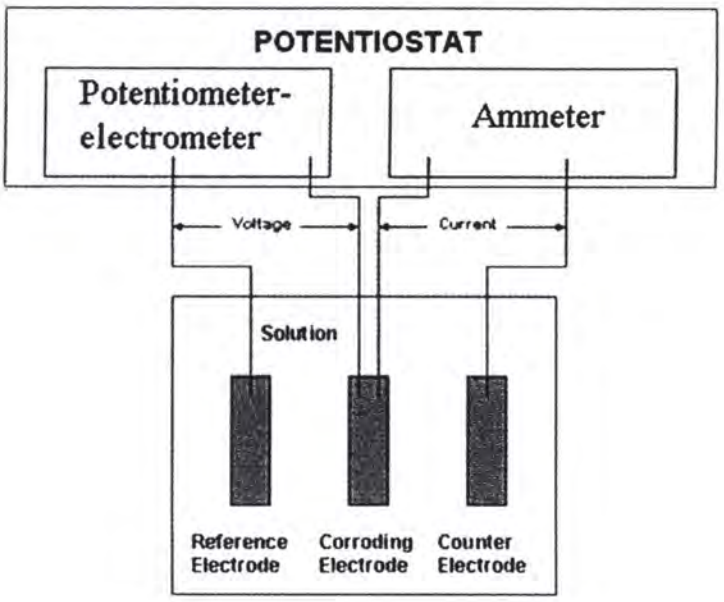
โดยทั่วไปแล้วในการชุบนิกเกิลด้วยไฟฟ้ามักจะใช้สารละลาย Watts-type ซึ่งประกอบด้วย นิกเกิล ซัลเฟต ที่เป็นแหล่งของนิกเกิลไอออนในการชุบซึ่งนิยมใช้เนื่องจากมีราคาถูก, นิกเกิล คลอไรด์ ที่ใส่เพื่อปรับปรุงการแยกสลายของแอโนดโดยการทำให้ฟิล์มที่ผิวชิ้นงานแตกออกและเพิ่มค่าการนำไฟฟ้ารวมถึงความสม่ำเสมอของผิวเคลือบ และกรดบอริกเพื่อเพิ่มความเสถียรของ pH ให้อยู่ที่ 4.0 และลดแนวโน้มในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ทั้งนี้อาจมีการใช้สารเติมแต่งอีกเล็กน้อยเพื่อลดความเค้นและเพิ่มความเงาของผิวเคลือบที่ชุบด้วยไฟฟ้า

สำหรับสารละลายชนิดอื่นๆที่มีการใช้กันตัวอย่างเช่นสารละลาย "ออล-คลอไรด์" มักจะใช้เมื่อต้องการขนาดเกรนที่ละเอียดมีขนาดสม่ำเสมอและสามารถยึดเกาะกับโลหะพื้นได้ดี สารละลายฟลูบอเรตและซัลฟาเมตนั้นมีการใช้เพื่อการใช้งานที่เจาะจงโดยเฉพาะสารละลายอย่างหลังมีข้อได้เปรียบในการชุบไฟฟ้าที่ต้องการอัตราการชุบที่รวดเร็ว[26]

### 2.1.7 การตรวจสอบพฤติกรรมการกัดกร่อนด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี

การทดสอบการกัดกร่อนของชั้นเคลือบที่เกิดขึ้นด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี กระทำโดยการวัดเส้นโพลาไรเซชัน(Polarization curve) ของชิ้นงานทดสอบในสารละลายที่กำหนด เพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน(Corrosion potential; $E_{corr}$) และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน(Corrosion current density; $I_{corr}$) ซึ่งการตรวจวัดอัตราการกัดกร่อนและศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน โดยทั่วไปนิยมใช้วิธีการประมาณค่านอกช่วงทาเฟล (Tafel Extrapolation) โดยเทคนิคนี้ใช้ข้อมูลที่ได้จากการวัดแคโทดิกและแอโนดิกโพราไรเซชั่น, โดยเฉพาะอย่างยิ่งข้อมูลทางแคโทดิกโพราไรเซชั่นเนื่องจากสามารถทำการทดลองตรวจวัดได้ง่าย ในการตรวจสอบพฤติกรรมการกัดกร่อนสามารถทำได้โดยต่อเซลให้ครบวงจรดังเช่นแผนผังอย่างง่ายดังแสดงในภาพที่ 2.5 จะได้เซลล์กัลวานิก(galvanic cell) ชนิด 3 ขั้ว ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอ้างอิง(reference electrode; RE) ขั้วไฟฟ้าวัดกระแส(counter electrode; CE) และขั้วไฟฟ้าโลหะทดสอบ(working electrode; WE) โดยชิ้นงานทดสอบที่เป็นโลหะจะทำหน้าที่เป็น working หรือ corroding electrode และกระแสแคโทดิกจะถูกส่งมาที่ชิ้นงานนี้โดยขั้วไฟฟ้าวัดกระแสที่เป็นโลหะที่มีความเฉื่อยเช่นพลาตินัม กระแสจะถูกวัดโดยแอมป์มิเตอร์และศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนจะถูกวัดค่าโดยเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงโดย

วงจร potentiometer-electrometer ในทางปฏิบัตินั้นค่ากระแสจะเพิ่มขึ้นได้โดยการลดค่าของตัวต้านทานโดยที่ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนก็จะถูกวัดไปพร้อมๆกัน

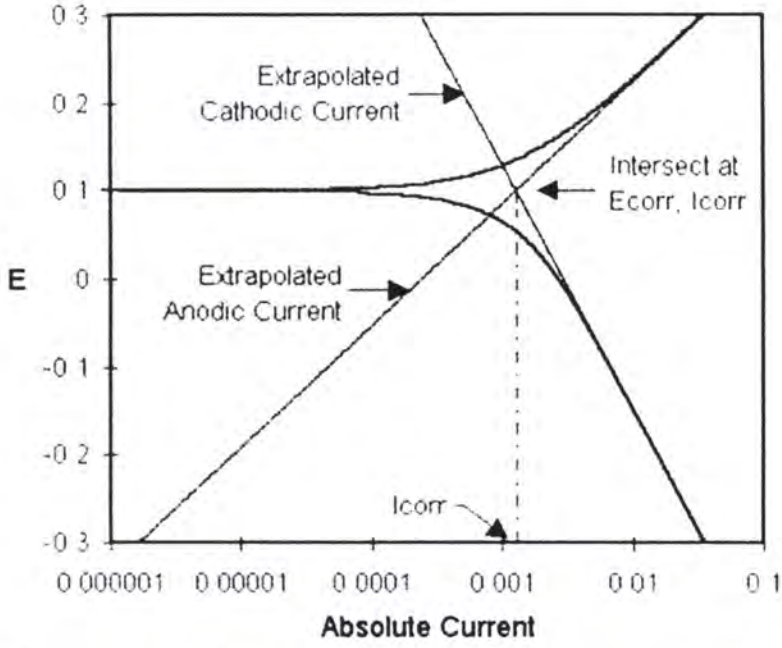



ภาพที่ 2.5 แผนผังอย่างง่ายของเครื่องโพเทนชิโอสแตทที่ใช้วัดเส้นโพลาไรเซชัน

เมื่อพิจารณาจากทาเฟลพลอต (Tafel plot) ของทั้งเส้นแคโทดิก (Cathodic curve) และเส้นแอโนดิก(Anodic curve) ซึ่งจะเป็นการพลอตระหว่างศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนเทียบกับลอการิทึมของกระแสที่จ่ายเข้าไป ดังภาพที่ 2.6 โดยเส้นกราฟที่ได้จะเริ่มไม่เป็นเป็นเส้นตรงที่กระแสต่ำ แต่ที่กระแสที่สูงกว่าเส้นกราฟจะมีความเป็นเส้นตรงบนกราฟเซมิลอการิทึมซึ่งบริเวณที่มีความเป็นเส้นตรงนี้หมายถึงบริเวณทาเฟล (Tafel region) ในการวัดอัตราการกัดกร่อนจากการตรวจวัดทางโพลาไรเซชันนั้น บริเวณทาเฟลจะถูกประมาณค่านอกช่วงกับแกนศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน และจุดตัดของเส้นประมาณค่านอกช่วงของฝั่งแคโทดิกและแอโนดิกจะแสดงถึงค่า $E_{corr}$ และ $I_{corr}$ ใช้สำหรับวัดค่าอัตราการกร่อน โดยสามารถแปลงค่ากระแสเป็นอัตราการสูญเสียเนื้อโลหะตามกฎของฟาราเดย์ การเปรียบเทียบค่า $E_{corr}$ สามารถใช้ทำนายความสามารถต้านทานการกัดกร่อนแบบสม่ำเสมอของโลหะได้ กล่าวคือหากโลหะมีค่า $E_{corr}$ ที่สูงกว่าโลหะอีกชนิดหนึ่ง โลหะชนิดนั้นจะมีความต้านทานการกัดกร่อนแบบสม่ำเสมอมากกว่าหรือมีเสถียรภาพที่มากกว่า

ข้อดีของวิธีการนี้คือเป็นเทคนิคที่สามารถวัดอัตราการกัดกร่อนที่น้อยมากๆได้และสามารถที่จะติดตามพฤติกรรมการกัดกร่อนได้อีกทั้งยังสามารถทำได้รวดเร็วและมีความแม่นยำสูง ภายใต้สภาวะในอุดมคติเทคนิคการประมาณค่านอกช่วงทาเฟลจะมีความแม่นยำที่มากแต่อย่างไรก็ตาม

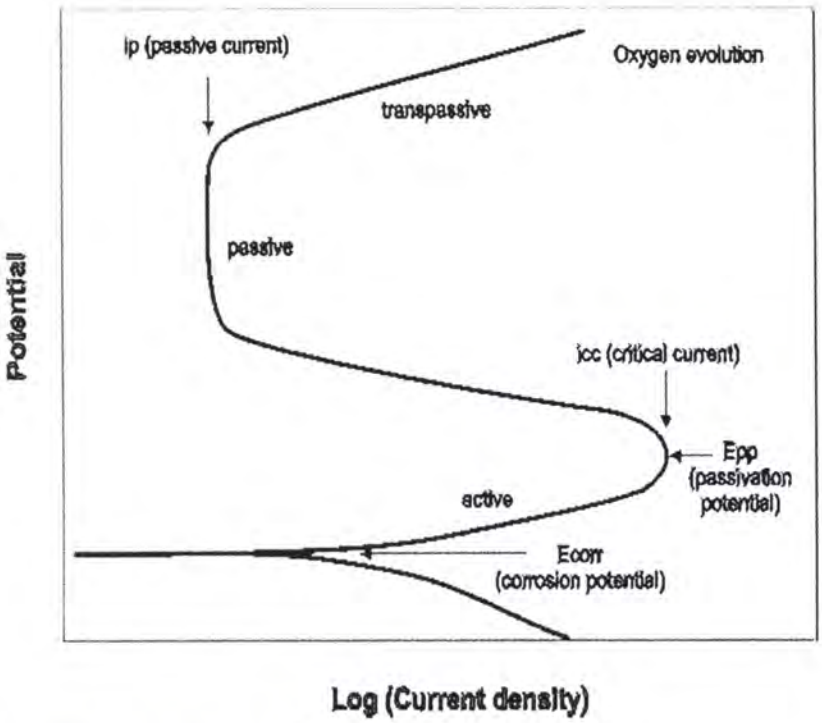
ในหลายๆระบบมักจะเกิดสิ่งรบกวนขึ้นมาเนื่องจากอาจเกิดปฏิกิริยารีดักชั่นมากกว่า 1 ปฏิกิริยาทำให้ทาเฟลพลอตที่ได้ถูกรบกวนและเส้นกราฟเกิดการบิดเบี้ยว แต่โดยสรุปเทคนิคนี้เป็นวิธีที่นิยมใช้กันทั่วไปเนื่องจากสะดวกและรวดเร็ว




ภาพที่ 2.6 วิธีการหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน ($E_{corr}$ )และ อัตราการกัดกร่อน ($I_{corr}$) จากเส้นโพลาไรเซชัน

จากภาพที่ 2.7 เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้เกินค่า $E_{corr}$ ค่ากระแสจะเพิ่มขึ้นตามกฎของโอห์ม ซึ่งเส้นโค้งที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่าเส้นโค้งแอคทีฟ โดยในช่วงนี้จะเกิดการกัดกร่อนทั่วผิวหน้า (general or uniform corrosion) แต่เมื่อศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอีกจนถึงจุดหนึ่งจะเห็นได้ว่าค่ากระแสการกัดกร่อนกลับลดลงเนื่องชั้นฟิล์มออกไซด์ป้องกันผิว (protective oxide film)ได้เกิดขึ้นและศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้เป็นศักย์ไฟฟ้าที่เกิดการเปลี่ยนแปลงจากสภาวะวัสดุที่ไม่มีฟิล์มไปเป็นสภาวะเกิดฟิล์มที่ผิว (active-passive transition) หรือที่เรียกว่าศักย์ไฟฟ้าพาสซิเวชันปฐมภูมิ (primary passivation potential; $E_{pp}$) เมื่อเพิ่มความต่างศักย์ไปเรื่อยๆค่ากระแสก็จะค่อยๆลดลงจนในที่สุดกระแสมีค่าคงที่ไม่เปลี่ยนแปลงเป็นระยะเวลาหนึ่งซึ่งช่วงกราฟที่กระแสคงที่นี้คือช่วงพาสซีพ โดยที่โลหะแต่ละชนิดก็จะมีช่วงพาสซีพที่แตกต่างกันออกไปเป็นลักษณะเฉพาะของโลหะนั้นๆ ซึ่งค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในช่วงพาสซีพจะเรียกว่า กระแสพาสซีพ ($I_{pass}$ หรือ $I_p$) สุดท้ายนี้เมื่อเพิ่มความต่างศักย์ขึ้นอีกจะเข้าสู่ช่วงทรานพาสซีพ(tranpassive zone)คือชั้นฟิล์มปกป้องเกิดการแตกออกส่งผลให้การกัดกร่อนเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและค่ากระแสการกัดกร่อนเพิ่มขึ้น เรียกศักย์ไฟฟ้าเมื่อชั้นฟิล์มพาสซีพเริ่มแตกตัวว่า (tranpassive potential; $E_t$) โดยเมื่อถึงจุดนี้การกัดกร่อนมักเกิด

เฉพาะที่ (localized corrosion) โดยเฉพาะการกัดกร่อนแบบรูเข็ม(pitting corrosion) เนื่องจากโครงสร้างจุลภาคของโลหะโดยส่วนใหญ่จะไม่สม่ำเสมอ [27,28]




ภาพที่ 2.7 แสดงส่วนต่างๆ ของเส้นโพลาไรเซชัน

## 2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องเป็นงานวิจัยที่แสดงถึงกระบวนการลดความหนาชั้นเคลือบของเหล็กชุบสังกะสีแบบจุ่มร้อนและมีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น

ในปี 2004, S.M.A. Shibli, R. Manu ได้ศึกษาการเคลือบนิกเกิลด้วยการชุบแบบไม่ใช้ไฟฟ้าที่เวลาในการเคลือบคงที่ตลอดงานวิจัยเป็นเวลา 30 นาทีให้เป็นชั้นนิกเกิลบางๆ ก่อนจะนำไปชุบสังกะสีต่อ ซึ่งเป็นการสนับสนุนต่องานวิจัยที่ผ่านมาถึงการใส่ธาตุผสมบางชนิดคือ แมกนีเซียม, อะลูมิเนียม, นิกเกิลและตะกั่วลงในบ่อสังกะสีจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของชั้นเคลือบทั้งในเรื่องของความทนทานต่อการกัดกร่อน, ความสามารถในการยึดเกาะเนื้อเหล็กของชั้นเคลือบและสมบัติเชิงกลแต่ในงานศึกษานี้จะเปลี่ยนเป็นการเคลือบนิกเกิลที่ผิวเหล็กแทนการใส่ลงในบ่อชุบสังกะสี

ตารางที่ 2.2 ผลการทดสอบของเหล็กกัลวาไนซ์โดยวิธีการจุ่มร้อนโดยที่มีและไม่มีนิกเกิลเป็นชั้นรองพื้น

| Coating System | hardness (HVN) | Thickness (μm) | Adhesion |
|---|---|---|---|
| Nickel+zinc-coated coupons | 73 | 30 | Better |
| Pure zinc-coated coupons | 57 | 45 | Good |

| Porocity | Spot weldability | Mean coating weight ($g/m^2$) |
|---|---|---|
| Nonporous | Good | 275 |
| Less porous | Good | 340 |

ตารางที่ 2.3 การตรวจสอบด้วยตาเปล่าของแผ่นเหล็กกัลวาไนซ์ที่ผ่านการทดสอบด้วยการพ่นละอองเกลือ

| Coating system | Number of days of exposure | | | Self corrosion rate ($g/cm^2/h$) |
|---|---|---|---|---|
| | 5 | 20 | 30 | |
| Nickel+zinc-coated coupons | 20% WR | 90% WR | 20% BR | $2 \times 10^{-6}$ |
| Pure zinc-coated coupons | 75% WR | 30% BR | 80% BR | $10 \times 10^{-6}$ |

WR = White rust, BR = Brown rust

Self-corrosion rate based on weight loss during salt spray test

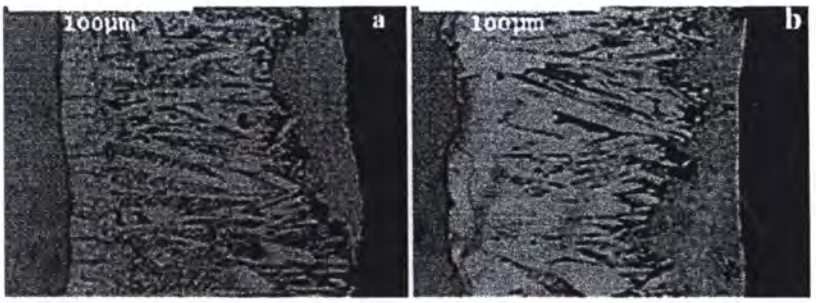
จากผลงานวิจัยก็สรุปให้เห็นว่าการมีนิกเกิลเป็นชั้นใต้สุดจะช่วยส่งเสริมการแพร่ของสังกะสีทำให้ชิ้นงานมีความหนาลดลง ชั้น intermediate มีความสม่ำเสมอมากขึ้นรูพรุนน้อยลง มีความสามารถในการเชื่อมที่ดี มีการยึดเกาะผิวเหล็กดีไม่หลุดร่อนดังตารางที่ 2 รวมถึงมีอัตราการกัดกร่อนที่ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับเหล็กชุบสังกะสีโดยวิธีปกติดังตารางที่ 2.3 ซึ่งการมีนิกเกิลอยู่จะช่วยลดการแทรกซึมของประจุที่มีความรุนแรงเช่น $Cl^-$ และ $ClO^{4-}$ [15]

ในปี 2006 N.Pistofidis et. al ได้มีความสนใจเกี่ยวกับน้ำยาประสานที่ใช้ก่อนทำการชุบสังกะสีเนื่องจากในการผลิตเชิงอุตสาหกรรมบ่อชุบน้ำยาประสานสามารถจัดการได้ง่ายกว่าบ่อชุบสังกะสีและเป็นผลดีในทางเศรษฐศาสตร์ ดังนั้นจึงศึกษาผลกระทบของน้ำยาประสานสามชนิดคือ $CdCl_2$, $NiCl_2$ และ $SnCl_2$ ต่อโครงสร้างทางจุลภาคและกายภาพของเหล็กชุบสังกะสีแบบจุ่มร้อนโดยมีตัวแปรคือความเข้มข้นของน้ำยาประสานและชนิดของตัวทำลายคือน้ำกับน้ำยาประสานธรรมดา 50 wt% $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$ ดังตารางที่ 4

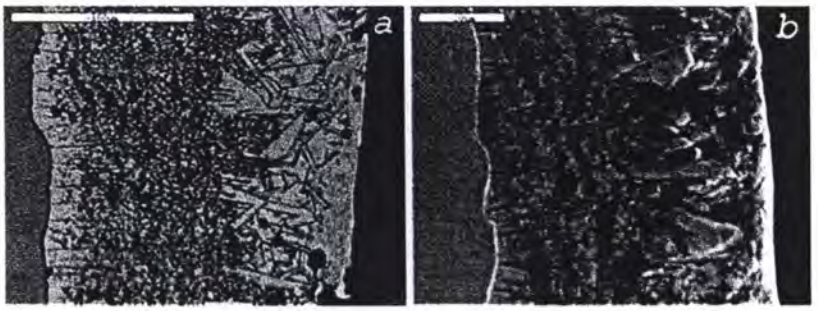
ตารางที่ 2.4 ชนิดของน้ำยาประสาน

| Flux No | Salt | Salt concentration (wt.%) | Solvent |
|---|---|---|---|
| 1 | $CdCl_2$ | 30% | Water |
| 2 | $CdCl_2$ | 2.50% | Normal Flux |
| 3 | $CdCl_2 \cdot 2NH_4Cl$ | 10% | Water |
| 4 | $NiCl_2$ | 25% | Water |
| 5 | $NiCl_2$ | 50% | Water |
| 6 | $NiCl_2$ | 10% | Normal Flux |
| 7 | $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ | 10% | Water |

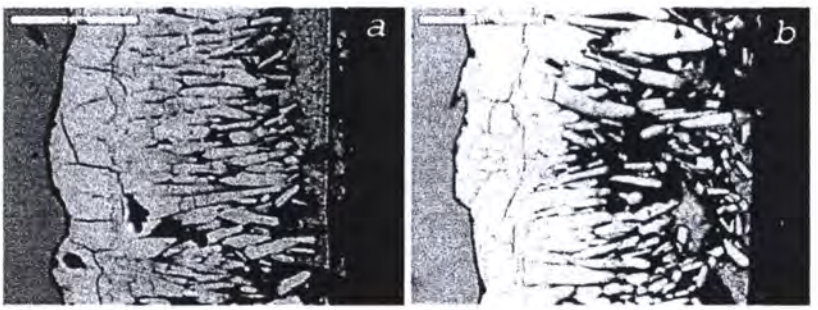
จากผลที่ได้สามารถวิเคราะห์ได้ว่าสำหรับน้ำยาประสาน $CdCl_2$ โครงสร้างทางจุลภาคของน้ำยาประสานที่มี Cd นั้นให้ผลที่คล้ายกันไม่ว่าที่ความเข้มข้นหรือชนิดของตัวทำละลายอื่นๆ และคล้ายกับโครงสร้างที่ได้จากน้ำยาประสานทั่วไป ซึ่งข้อสรุปนี้สามารถยืนยันได้จากการวิเคราะห์ด้วย EDS แล้วพบว่าให้เฟสแกมมา, เดลตา, เซตา และ เอตา ที่เหมือนกับระบบเหล็ก-สังกะสี เนื่องจาก Cd และ Zn นั้นเป็นธาตุหมู่เดียวกัน (Group $II_B$) ดังนั้นพฤติกรรมและสมบัติเคมีจึงคล้ายกัน แต่อย่างไรก็ตามการใช้ $CdCl_2$ ก็มีข้อดีคือมันมีความสามารถในการกลายเป็นไอได้ยากกว่าน้ำยาประสานทั่วไป สำหรับการใช้น้ำยาประสานนิกเกิลจะให้ผลทางโครงสร้างจุลภาคที่แตกต่างออกไปโดยเฟสซีตาซึ่งจะเกิดผลึกเล็กๆขึ้นแทนผลึกที่มีลักษณะคล้ายเข็มหรือคอลัมนาร์ที่เป็นผลึกขนาดใหญ่กว่าที่หลงเหลืออยู่บ้างบริเวณส่วนบนของเฟสซีตา ซึ่งผลึกละเอียดนี้จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ $NiCl_2$ ในทางกลับกันสำหรับการใช้น้ำยาประสาน $SnCl_2$ จะมีโครงสร้างจุลภาคคล้ายกับเหล็กที่ใช้น้ำยาประสานธรรมดา จากผลการพิสูจน์ทาง EDS และ XRD รายงานว่าเฟสที่เกิดขึ้นคล้ายกับเหล็กกัลวาไนซ์ธรรมดาซึ่งผลก็คือ Sn ดูเหมือนจะไม่มีผลกระทบต่อโครงสร้างของชั้นเคลือบเลย [13]




ภาพที่ 2.8 ภาพถ่ายจาก SEM ของชิ้นงานที่เคลือบด้วยน้ำยาประสาน $CdCl_2$ ที่ละลายในน้ำและน้ำยาประสานทั่วไป (a) $CdCl_2$ 30% ในน้ำ, (b) $CdCl_2$ 2.5% ในน้ำยาประสานทั่วไป



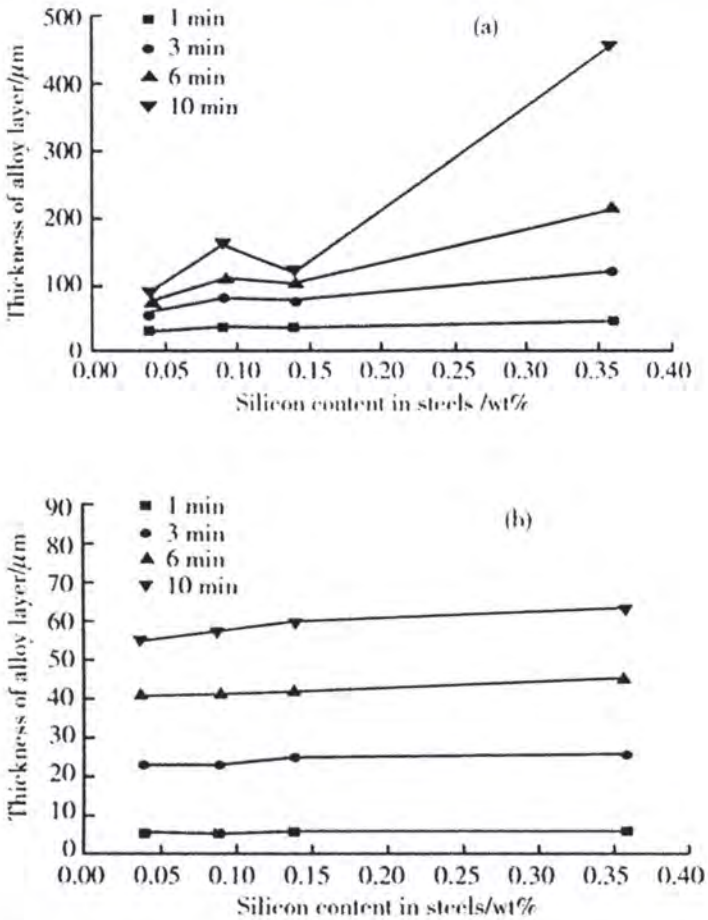

ภาพที่ 2.9 ภาพถ่ายจาก SEM ของชิ้นงานที่เคลือบด้วยน้ำยาประสาน $NiCl_2$ ที่ละลายในน้ำและน้ำยาประสานทั่วไป (a) $NiCl_2$ 50% (b) $NiCl_2$ 10% ในน้ำยาประสานทั่วไป




ภาพที่ 2.10 ภาพถ่ายจาก SEM ของชิ้นงานที่เคลือบด้วยน้ำยาประสาน $NiCl_2$ ที่ละลายในน้ำ (a) บริเวณที่มีเฟสซีตาผลึกเล็กกว่า (b) บริเวณที่มีเฟสซีตา ผลึกใหญ่กว่า

ในปี 2007, CHE Chunshan et. al ได้มีความพยายามที่จะยับยั้งอิทธิพลที่ไม่ต้องการของซิลิกอนที่มีต่อความหนาของเหล็กชุบสังกะสี ซึ่งในอดีตก็มีหลายวิธีและกระบวนการณ์ที่มีการนำมาใช้แก้ปัญหาแล้วเช่น polygalva, การจุ่มร้อนที่อุณหภูมิสูง และ technigalva ซึ่งในแต่ละวิธีก็มีข้อจำกัดและข้อเสียของมัน วิธีที่นิยมใช้มากที่สุดคือ technigalva ซึ่งเป็นการเติมโลหะผสมของนิกเกิลและสังกะสีลงในบ่อสังกะสีแต่วิธีนี้ทำให้เกิดกากสังกะสีที่บริเวณผิวด้านบนของสังกะสีหลอมเหลวและมีผลเฉพาะกับเหล็กที่มีซิลิกอนน้อยกว่า 0.25 เปอร์เซ็นต์ ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ได้มีผู้สนใจศึกษาการเคลือบผิวหน้าของเหล็กด้วยนิกเกิล-ฟอสฟอรัสก่อนด้วยการชุบแบบไม่ใช้ไฟฟ้า

ซึ่งสามารถยับยั้งชั้น intermediate ที่โตเกิน แต่อย่างไรก็ตามวิธีนี้ก็ยังมีข้อจำกัดอยู่ตรงความเสถียรของสารละลายและข้อเสียของนิกเกิล-ฟอสฟอรัสที่มีต่อชั้นเคลือบ จึงนำมาสู่แนวคิดในการทำการเคลือบเหล็กก่อนด้วยนิกเกิลด้วยการชุบไฟฟ้าโดยควบคุมความหนาของนิกเกิลคงที่ตลอดการทดลองที่ 3 um แล้วจึงชุบน้ำยาประสานที่เป็นสารละลายของ $NH_4Cl$ และ $ZnCl_2$ จากนั้นจึงนำไปชุบสังกะสี โดยจะทำการเปลี่ยนปริมาณของซิลิกอนในเหล็กที่ทดสอบ และเวลาในการชุบสังกะสี แล้วจึงทำการเปรียบเทียบกับเหล็กที่ชุบสังกะสีด้วยน้ำยาประสานที่ใช้ทั่วไป




ภาพที่ 2.11 ปริมาณของซิลิกอนเทียบกับความหนาของชั้นอัลลอยที่ได้จากการจุ่มร้อนที่อุณหภูมิ 450 °C โดยทำการเปลี่ยนแปลงเวลาในการจุ่มร้อน (a) ปราศจากชั้นของนิกเกิล (b) ทำการชุบนิกเกิลที่ความหนา 3 ไมครอน ก่อนทำการจุ่มร้อน

จากผลการทดลองพบว่าปริมาณของซิลิกอนตั้งแต่ 0.09% - 0.36% นั้นมีผลเพียงเล็กน้อยเมื่อทำการเคลือบเนื้อเหล็กก่อนด้วยนิกเกิล การโตของชั้น intermediate นั้นถูกหน่วงไว้เป็นอย่างดีดังภาพที่ 2.11b) โดยความหนาของทุกชิ้นงานต่ำกว่า 60 um ในขณะที่ ภาพที่ 2.11a) ที่ไม่มีการเคลือบด้วยนิกเกิลนั้นจะมีความหนาของชั้น intermediate กว่ามาก

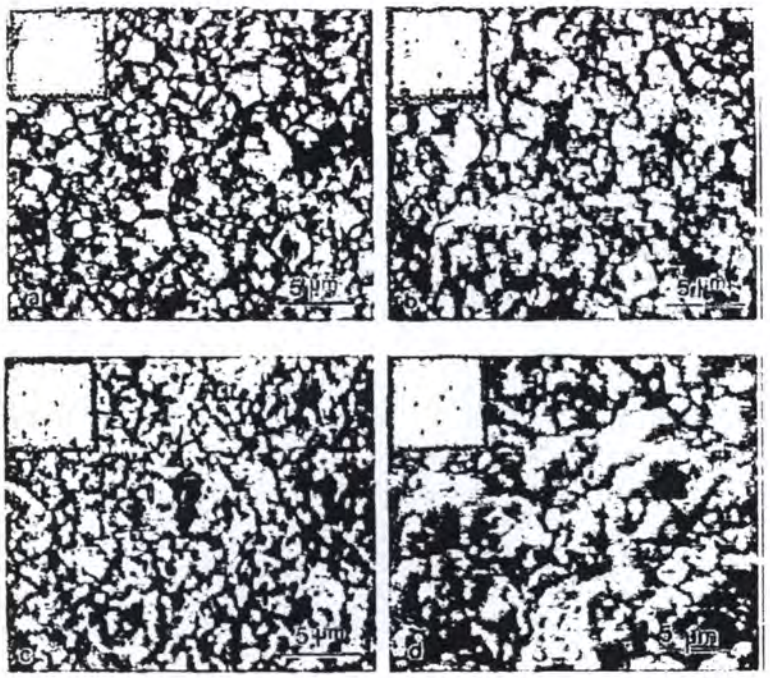
เมื่อเหล็กที่ไม่มีนิกเกิลเคลือบถูกจุ่มร้อน เฟสแรกที่จะเกิดคือเฟสซีตาเนื่องมาจากเงื่อนไขของความเข้มข้นและการเกิดโครงสร้างและพันธะของอะตอม การเติบโตที่ผิดปกติของชั้นเฟสซีตาเป็นกุญแจสำคัญที่ทำให้เกิดการโตของชั้นเคลือบอย่างรวดเร็วในกรณีของเหล็ก แต่ในกรณีที่เหล็กถูกชุบไฟฟ้าด้วยนิกเกิลก่อนที่จะจุ่มร้อนนั้น, ชั้นเคลือบ intermediate ที่ประกอบด้วยเหล็กและสังกะสีจะไม่เกิดระหว่างเหล็กกับสังกะสีหลอมเหลวแต่จะเกิดระหว่างเหล็กกับโลหะผสมระหว่างเหล็ก-นิกเกิล-สังกะสี เนื่องจากการแพร่ของของแข็งกับของแข็งเกิดได้ช้ากว่าการแพร่ระหว่างของแข็งกับของเหลวดังนั้นจะทำให้เกิดเฟสเดลตาซึ่งมีปริมาณของเหล็กมากกว่าเฟสซีตาขึ้นมาก่อน [14]

ในปี 1996, A.M. El-Sherik et. al ได้ทำการศึกษาตัวแปรในการชุบนิกเกิลด้วยไฟฟ้าด้วยการจ่ายกระแสไฟแบบพัลส์โดยมีจุดมุ่งหมายเพื่อวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคที่เปลี่ยนแปลงไปของนิกเกิลที่ผลิตด้วยตัวแปรในการชุบไฟฟ้าที่กำหนดไว้ดังตารางที่ 5 ซึ่งตัวแปรที่ผู้วิจัยทำการศึกษาคือ ระยะเวลาในการจ่ายกระแสไฟฟ้า (Pulse on-time, $T_{on}$), ระยะเวลาในการหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้า (Off-time, $T_{off}$) และความหนาแน่นของกระแส (Peak current density) จากผลที่ได้ในส่วนของระยะเวลาในการจ่ายกระแสไฟฟ้า(Pulse on-time, $T_{on}$) พบว่าหากค่าของตัวแปรนี้เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้โครงสร้างจุลภาคที่พื้นผิวของชิ้นงานไม่เรียบ เกิดตามด (pittng) ที่ผิวมากขึ้นตามระยะเวลาของ $T_{on}$ ที่เพิ่มขึ้นดังแสดงในภาพที่ 2.12 ซึ่งเชื่อว่าการเกิดตามดเหล่านี้เป็นผลมาจากฟองของก๊าซไฮโดรเจนที่ยังคงติดที่ผิวของวัสดุที่ทำหน้าที่เป็นคาโทด โดยที่ฟองก๊าซเหล่านี้จะเกิดมากขึ้นตามระยะเวลาในการจ่ายกระแสไฟฟ้าที่ยาวนานขึ้น

ตารางที่ 2.5 ขอบเขตของตัวแปรในการชุบไฟฟ้ากระแสพัลส์ในงานวิจัยของ A.M. El-Sherik et. al

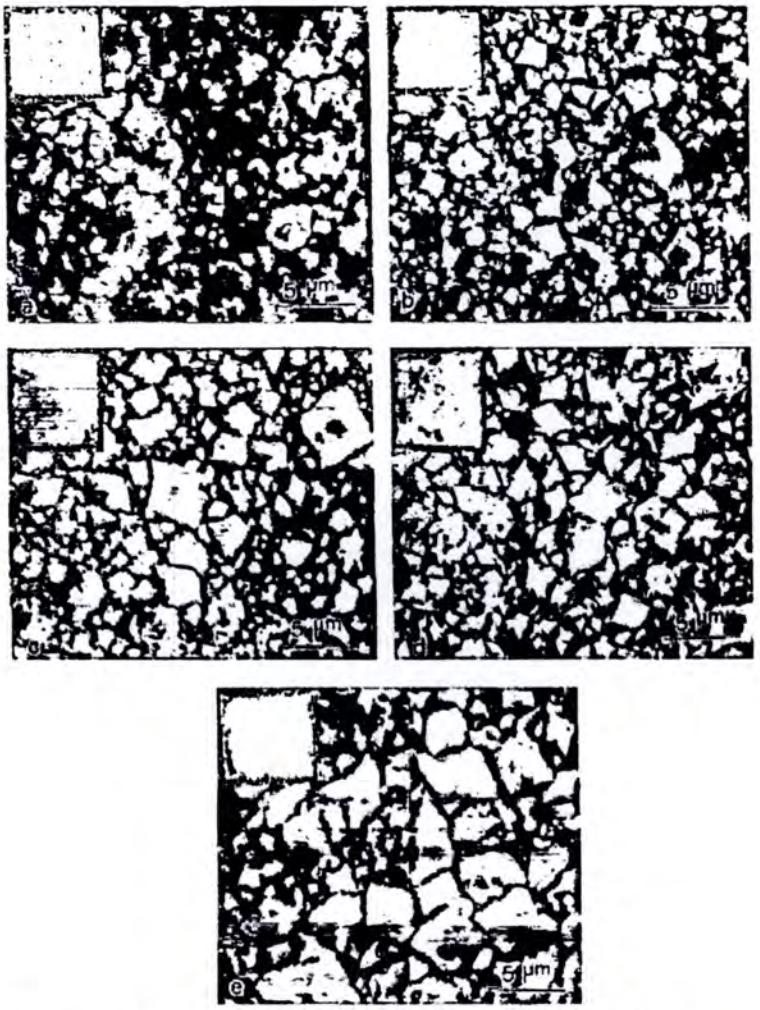
| Pulse parameters | $T_{on}$ (ms) | $T_{off}$ (ms) | Current density, ($mA/cm^2$) | | Duty cycle (%) | Plating time (min) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $J_p$ | $J_m$ | | |
| Pulse on-time | 1 | 15 | 400 | 25 | 6 | 194 |
| | 3 | 15 | 400 | 68 | 17 | 71 |
| | 5 | 15 | 400 | 100 | 25 | 48 |
| | 8 | 15 | 400 | 140 | 35 | 35 |
| Off-time | 1 | 5 | 400 | 68 | 14 | 71 |
| | 1 | 15 | 400 | 25 | 6 | 194 |
| | 1 | 22 | 400 | 17 | 4 | 215 |
| | 1 | 32 | 400 | 12 | 3 | 403 |
| Peak current density | 1 | 42 | 400 | 9 | 2 | 537 |
| | 1 | 15 | 400 | 25 | 6 | 194 |
| | 1 | 15 | 800 | 75 | 6 | 64 |
| | 1 | 15 | 1600 | 100 | 6 | 48 |

สำหรับระยะเวลาในการหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้า (Off-time, $T_{off}$) พบว่ารูพรุนที่เกิดจากก๊าซไฮโดรเจนนั้นเกิดมากที่ $T_{off}$ ที่น้อยที่สุดคือ 5 ms ดังภาพที่ 2.13 a) ซึ่งในกรณีนี้สามารถอธิบายได้ว่า off-time เป็นระยะเวลาที่สั้นเกินไปในการที่จะเติมเต็ม $Ni^{2+}$ cationไปสู่ผิวที่เป็นแคโทดเป็นผลให้เกิดการลดลงของความเข้มข้นของแคตไอออนที่ pulsating diffusion layer ซึ่งนำไปสู่การเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ในกรณีคือการเกิดฟองก๊าซไฮโดรเจนมากขึ้น ในทางกลับกันการเพิ่มระยะเวลาในการหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้าให้มากขึ้นจะเป็นการลดการเกิด pulsating diffusion layer ซึ่งจะทำให้สามารถเติมเต็ม $Ni^{2+}$ แคตไอออนให้เข้าไปเกาะที่คาโทดได้มากขึ้น ในส่วนของโครงสร้างจุลภาคที่น่าสนใจคือขนาดของผลึกมีการโตขึ้นมากเมื่อมีการให้ $T_{off}$ ที่มากขึ้น ซึ่งเกิดจากการที่มี $T_{off}$ เป็นระยะเวลาที่ยาวนานอะตอมของนิกเกิลจะมีระยะเวลามากขึ้นในการเคลื่อนย้ายบนผิวของผลึกก่อนที่จะกลายเป็นของแข็ง




ภาพที่ 2.12 อิทธิพลของ $T_{on}$ บนโครงสร้างจุลภาคที่พื้นผิวของนิกเกิลที่มีความหนา 300 μmโดยที่มี $T_{off}$ คงที่ 15 ms ความหนาแน่นของกระแสคงที่ 400 mA/cm$^2$ a) $T_{on}$=1 ms, b) $T_{on}$=3 ms, c) $T_{on}$=5 ms, d) $T_{on}$=8 ms

ผลของตัวแปรความหนาแน่นของกระแส (Peak current density) โดยที่มี $T_{on}$ คงที่ 1 ms และ $T_{off}$ คงที่ 15 ms พบว่าที่ $J_p$ 400 และ 800 mA/cm$^2$ ยังคงให้โครงสร้างจุลภาคที่เหมือนกัน หากแต่ถ้าเพิ่มความหนาแน่นของกระแสมากขึ้นเป็น 1,600 mA/cm$^2$ นิกเกิลที่ชุบไฟฟ้าได้จะมีความบิดเบี้ยวและลอกออกได้ง่ายอันเป็นผลจากการที่มีแรงเค้นภายในมากเกินไป[29]




ภาพที่ 2.13 อิทธิพลของ $T_{off}$ บนโครงสร้างจุลภาคที่พื้นผิวของนิกเกิลที่มีความหนา 300 μmโดยที่มี $T_{on}$ คงที่ 1 ms ความหนาแน่นของกระแสคงที่ 400 mA/cm$^2$ a) $T_{off}$=5 ms, b) $T_{off}$=15 ms, c) $T_{off}$=22 ms, d) $T_{off}$=32 ms, e) $T_{off}$=42 ms