



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ อิทธิพลของโลหะเจือและกระบวนการทางความร้อนของผิวเคลือบ
โลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัสจากการชุบเคลือบผิวแบบไม่ใช้ไฟฟ้าต่อ
ความต้านทานการกัดกร่อน

**Effect of Metal Dopant and Heat Treatment of Electroless Nickel-
Phosphorus Plating on Corrosion Resistance**

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุเมธา สุวรรณบูรณ์

หลักสูตรวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่

บทคัดย่อ

- ชื่อโครงการ:** อิทธิพลของโลหะเจือและกระบวนการทางความร้อนของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัสจากการชุบเคลือบผิวแบบไม่ใช้ไฟฟ้าต่อความต้านทานการกัดกร่อน
- ชื่อนักวิจัย:** ผศ.ดร.สุเมธา สุวรรณบุญมน์
- E-mail Address:** ssumetha@yahoo.com และ sumetha.s@psu.ac.th
- ระยะเวลาโครงการ:** 2 ปี (31 พ.ค. 2550 – 30 พ.ค. 2552)

ผิวเคลือบโลหะผสม Ni-P, Ni-W-P และ Ni-Cu-P บนผิวรองรับเหล็กกล้าคาร์บอนต่ำถูกเตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ไตรโซเดียมไซเตรดและไกลซีนเป็นสารประกอบเชิงซ้อน อิทธิพลของ pH ความเข้มข้นของ โซเดียมทั้งสเตตโคไฮเดรตและคอปเปอร์ซัลเฟตเพนตะไฮเดรตต่อปริมาณธาตุที่เข้าเคลือบร่วมและลักษณะทางสัญญาณของผิวเคลือบถูกศึกษาด้วยเทคนิค energy dispersive spectroscopy (EDS) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ตามลำดับ เฟสของผิวเคลือบก่อนและหลังการอบอ่อนถูกศึกษาด้วยเครื่อง x-ray diffractometer (XRD) ความหนาแน่นของกระแสกัดกร่อนของผิวเคลือบในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักหาได้จากกราฟ tafel polarization จากการศึกษาการกัดกร่อนของผิวเคลือบพบว่า ผิวเคลือบโลหะผสม Ni-W-P ที่มีปริมาณทั้งสเตตสูงกว่าจะมีความต้านทานการกัดกร่อนดีกว่า ในขณะที่การเข้าเคลือบร่วมของทองแดงในผิวเคลือบโลหะผสม Ni-Cu-P ไม่ได้ช่วยปรับปรุงความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบในการศึกษาครั้งนี้ กระบวนการอบอ่อนช่วยปรับปรุงความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบโลหะผสม Ni-W-P ถ้าเกรนของผิวเคลือบไม่เกิดการโตขึ้นเนื่องจากการลดลงของข้อบกพร่องต่างๆ และการเกิดชั้นฟิล์มป้องกันขึ้น

คำหลัก: โลหะเจือ กระบวนการทางความร้อน โลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส การชุบเคลือบผิวแบบไม่ใช้ไฟฟ้า ความต้านทานการกัดกร่อน

Abstract

- Project Title:** Effect of Metal Dopant and Heat Treatment of Electroless Nickel-Phosphorus Plating on Corrosion Resistance
- Investigator:** Assist. Prof. Dr. Sumetha Suwanboon
- E-mail Address:** ssumetha@yahoo.com and sumetha.s@psu.ac.th
- Project Period:** 2 years (31 May 2007 – 30 May 2009)

Binary Ni-P and ternary Ni-W-P as well as Ni-Cu-P alloy coatings on low carbon steel were prepared from the trisodiumcitrate- and glycine-based baths. The effect of pH, sodium tungstate dihydrate and copper sulphate pentahydrate concentrations on elemental content and morphology of coatings was studied by energy dispersive spectroscopy (EDS) and scanning electron microscope (SEM), respectively. The phase identification of as-prepared and annealed coatings was carried out by X-ray diffractometer (XRD). The corrosion current density of coatings in 5 wt% NaCl solution was estimated from tafel polarization curve. According to the corrosion study, the Ni-W-P coatings with higher tungsten content showed better corrosion resistance, whereas the copper codeposition of Ni-Cu-P coatings did not improve the corrosion resistance in this study. The annealing process could improve the corrosion resistance of Ni-W-P coatings if its grain did not grow because of the reduction of defects and the formation of passive film.

Keywords: Metal dopant, Heat treatment, Ni-P alloy, Electroless plating, Corrosion resistance

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	ก
Abstract	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญภาพ	ช
สารบัญตาราง	ญ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 บทนำ	3
2.2 การชุบเคลือบผิว निकิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้า	4
2.3 องค์ประกอบของน้ำยาชุบเคลือบผิว निकิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้า	5
2.3.1 แหล่งของโลหะ निकิลเกิด (nickel source)	5
2.3.2 ตัวรีดิวส์ (reducing agent)	5
2.3.3 ตัวก่อไอออนเชิงซ้อน (complexing agent)	6
2.3.4 สารเพิ่มเสถียรภาพ (stabilizer)	6
2.4 กลไกการชุบเคลือบผิว निकิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้า	7
2.4.1 Hydrogen mechanism	7
2.4.2 Hydride transfer mechanism	8
2.4.3 Electrochemical mechanism	9
2.4.4 Cavallotti และ Salvago mechanism	9
2.5 การกัดกร่อน (corrosion)	10
2.5.1 การกัดกร่อนแบบสม่ำเสมอ (uniform corrosion)	10
2.5.2 การกัดกร่อนแบบกัลวานิก (galvanic corrosion)	10
2.5.3 การกัดกร่อนในที่อับ (crevice corrosion)	11
2.5.4 การกัดกร่อนแบบรูเข็ม (pitting corrosion)	11
2.5.5 การสูญเสียส่วนผสมบางตัว (selective leaching)	11
2.5.6 การกัดกร่อนตามขอบเกรน (intergranular corrosion)	12
2.5.7 การกัดกร่อนแบบสึกกร่อน (erosion corrosion)	12

2.5.8 การกัดกร่อนร่วมกับความเค้น (stress corrosion)	12
2.6 การสำรวจงานวิจัย	14
บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย	17
3.1 เครื่องมือ อุปกรณ์การวัดและทดสอบ	17
3.1.1 อุปกรณ์การชุบเคลือบผิว	17
3.1.2 เครื่องมือเตรียมผิวชิ้นงาน	17
3.1.3 เครื่องมือทดสอบ	17
3.2 สารเคมีที่ใช้	17
3.2.1 สารเคมีสำหรับเตรียมผิวชิ้นงาน	17
3.2.2 สารเคมีสำหรับชุบเคลือบผิวโลหะผสม Ni-P, Ni-Mo-P, Ni-Cu-P และ Ni-W-P	18
3.2.3 สารเคมีสำหรับปรับสถานะความเป็นกรด-ด่าง	18
3.3 วัสดุอุปกรณ์สำหรับการชุบเคลือบผิว	18
3.3.1 ชิ้นงานหรือผิวรองรับ (substrate)	18
3.3.2 ตัวจับชิ้นงาน	18
3.3.3 ถังชุบเคลือบ	18
3.3.4 ระบบการกวนน้ำยาชุบ	18
3.4 การเตรียมน้ำยาชุบเคลือบผิว	18
3.5 ขั้นตอนการชุบเคลือบผิว	19
3.6 ขั้นตอนการวิจัย	20
3.6.1 ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการชุบเคลือบผิว	20
3.6.2 ศึกษาอัตราส่วนความเข้มข้นระหว่างเกลือโลหะนิกเกิลกับสารเชิงซ้อน	20
3.6.3 ศึกษาอัตราส่วนความเข้มข้นระหว่างเกลือโลหะนิกเกิลกับตัวรีดิวซ์	20
3.6.4 ศึกษา pH ที่เหมาะสมสำหรับการชุบเคลือบผิว	20
3.6.5 ศึกษาชนิดและปริมาณของโลหะเจือชนิดที่สอง	21
3.6.6 ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการอบอ่อนและ การเปลี่ยนแปลงเฟสของผิวเคลือบ	21
3.6.7 ศึกษาความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบ	21
3.6.8 ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและความต้านทานการกัดกร่อน	21

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล	22
4.1 การหาสภาวะชุบเคลือบผิวที่เหมาะสม	22
4.1.1. ผลการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบของ น้ำยาชุบต่ออัตราการชุบเคลือบผิว	25
1) อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการชุบเคลือบผิว (การทดลองที่ 1)	25
2) อิทธิพลของความเข้มข้นของไตรโซเดียมซัลเฟต ไดไฮเดรต ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (การทดลองที่ 2)	27
3) อิทธิพลของความเข้มข้นของโซเดียมไฮโปฟอสไฟท์- โมโนไฮเดรต ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (การทดลองที่ 3)	28
4) อิทธิพลของอัตราส่วนต่อโมลระหว่างไตรโซเดียมซัลเฟตไดไฮเดรต กับไกลซีน ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) (การทดลองที่ 4)	30
5) อิทธิพลของ pH ในระบบที่ใช้ไตรโซเดียมซัลเฟตไดไฮเดรตเข้มข้น 0.1 M เป็นสารประกอบเชิงซ้อน (การทดลองที่ 5)	31
6) อิทธิพลของ pH ในระบบที่ใช้ไกลซีนเข้มข้น 0.1 M เป็นสารประกอบเชิงซ้อน (การทดลองที่ 6)	32
7) อิทธิพลของ pH ในระบบที่ใช้ไตรโซเดียมซัลเฟตไดไฮเดรต เข้มข้น 0.05 M และไกลซีนเข้มข้น 0.05 M เป็นสารประกอบเชิงซ้อน (การทดลองที่ 7)	33
8) อิทธิพลของความเข้มข้นของโซเดียมทังสเตตไดไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (การทดลองที่ 8 และ 9)	35
9) อิทธิพลของความเข้มข้นของโซเดียม โมลิบเดตไดไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (การทดลองที่ 10 และ 11)	36
10) อิทธิพลของความเข้มข้นของคอปเปอร์ซัลเฟตเพนตะไฮเดรต ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (การทดลองที่ 12 และ 13)	37
4.2 การศึกษาเฟสและองค์ประกอบของผิวเคลือบ	38
4.2.1 ผิวเคลือบโลหะผสม Ni-P	38
1) อิทธิพลของ pH เมื่อใช้ ไตรโซเดียมซัลเฟตไดไฮเดรต และไกลซีนเข้มข้น 0.1 M เป็นสารประกอบเชิงซ้อน	38
4.2.2 ผิวเคลือบโลหะผสม Ni-W-P และ Ni-Cu-P	41
4.2.3 ผิวเคลือบที่ผ่านการอบอ่อน	48

4.3 ความต้านทานการกัดกร่อน	52
4.3.1 ผิวเคลือบโลหะผสม Ni-P	52
4.3.2 ผิวเคลือบโลหะผสม Ni-W-P และ Ni-Cu-P	55
4.3.3 อิทธิพลของการอบอ่อนต่อความต้านทานการกัดกร่อน	58
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	60
5.1 สรุปผลการทดลอง	60
5.2 ข้อเสนอแนะ	61
บรรณานุกรม	62
ภาคผนวก ก	65
ภาคผนวก ข	67

สารบัญภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของผิวเคลือบและเวลาที่ใช้ชุบเคลือบ	4
รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการชุบเคลือบผิวโลหะผสมนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้า	19
รูปที่ 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการชุบเคลือบผิวกับอุณหภูมิ เมื่อใช้ NiSO ₄ ·7H ₂ O เข้มข้น 0.05 M และ NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O เข้มข้น 0.167 M	25
รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการชุบเคลือบผิวกับความเข้มข้นของ ไตรโซเดียมซัลเฟตไดไฮเดรต เมื่อใช้ NiSO ₄ ·7H ₂ O เข้มข้น 0.05 M, NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O เข้มข้น 0.167 M และอุณหภูมิ 80 °C	27
รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการชุบเคลือบผิวกับความเข้มข้นของ NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O เมื่อใช้ NiSO ₄ ·7H ₂ O เข้มข้น 0.05 M, Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O เข้มข้น 0.1 M และอุณหภูมิ 80 °C (เมื่อใช้ NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O เข้มข้น 0.25 M น้ำยาชุบตกตะกอน)	28
รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการชุบเคลือบผิวกับอัตราส่วนต่อโมล ระหว่างNa ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O/C ₂ H ₅ NO ₂ เมื่อใช้ NiSO ₄ ·7H ₂ O เข้มข้น 0.05 M, NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O เข้มข้น 0.167 M และ อุณหภูมิ 80 °C	30
รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการชุบเคลือบผิวกับ pH เมื่อใช้ NiSO ₄ ·7H ₂ O เข้มข้น 0.05 M, NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O เข้มข้น 0.167 M, Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O เข้มข้น 0.10 M และ อุณหภูมิ 80 °C	31
รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการชุบเคลือบผิวกับ pH เมื่อใช้ NiSO ₄ ·7H ₂ O เข้มข้น 0.05 M, NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O เข้มข้น 0.167 M, C ₂ H ₅ NO ₂ เข้มข้น 0.10 M และ อุณหภูมิ 80 °C	32
รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการชุบเคลือบผิวกับ pH เมื่อใช้ NiSO ₄ ·7H ₂ O เข้มข้น 0.05 M, NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O เข้มข้น 0.167 M และ อุณหภูมิ 80 °C (pH 6 น้ำยาชุบตกตะกอน)	33
รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการชุบเคลือบผิวกับความเข้มข้นของ Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O เมื่อใช้ NiSO ₄ ·7H ₂ O เข้มข้น 0.05 M, NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O เข้มข้น 0.167 M, Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O เข้มข้น 0.10 M หรือ C ₂ H ₅ NO ₂ เข้มข้น 0.10 M, pH 7 และอุณหภูมิ 80 °C	35
รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการชุบเคลือบผิวกับความเข้มข้นของ CuSO ₄ ·5H ₂ O เมื่อใช้ NiSO ₄ ·7H ₂ O เข้มข้น 0.05 M, NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O เข้มข้น 0.167 M, Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O เข้มข้น 0.10 M หรือ C ₂ H ₅ NO ₂	

เข้มข้น 0.10 M, pH 7 และอุณหภูมิ 80 °C

37

รูปที่ 4.10 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผิวเคลือบโลหะผสม Ni-P

จากน้ำยาชุบที่ประกอบด้วยสารประกอบเชิงซ้อน (ก) $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

และ (ข) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เมื่อชุบเคลือบที่ pH 6, 7 และ 8 ตามลำดับ

(+ : พีคหลักกล้าคาร์บอน)

38

รูปที่ 4.11 แสดงลักษณะทางสัณฐานของผิวเคลือบโลหะผสม Ni-P ที่เตรียมได้

จากน้ำยาชุบที่มีสารประกอบเชิงซ้อนต่างกันและ pH ต่างกัน

(ก) $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ (ข) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$

41

รูปที่ 4.12 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผิวเคลือบโลหะผสม Ni-W-P

จากน้ำยาชุบที่ใช้ (ก) $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ (ข) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เป็น

สารประกอบเชิงซ้อนและผิวเคลือบโลหะผสม Ni-Cu-P จาก

น้ำยาชุบที่ใช้ (ก) $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ (ง) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เป็น

สารประกอบเชิงซ้อน (+ : Fe และ * : เฟส Cu_3Ni)

42

รูปที่ 4.13 แสดงลักษณะทางสัณฐานของผิวเคลือบโลหะผสม Ni-W-P จากน้ำยาชุบ

ที่ใช้ (ก) $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ (ข) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อน

และผิวเคลือบโลหะผสม Ni-Cu-P จากน้ำยาชุบที่ใช้ (ค) $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

และ (ง) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อน

47

รูปที่ 4.14 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผิวเคลือบโลหะผสม Ni-P จาก

น้ำยาชุบที่ใช้ (ก) $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ (ข) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เป็น

สารประกอบเชิงซ้อนเมื่อทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ

49

รูปที่ 4.15 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผิวเคลือบโลหะผสม Ni-W-P จาก

น้ำยาชุบที่ใช้ (ก) $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ (ข) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เมื่อทำการอบอ่อน

ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

50

รูปที่ 4.16 แสดงลักษณะทางสัณฐานของผิวเคลือบโลหะผสม Ni-P และ Ni-W-P จาก

น้ำยาชุบที่ใช้ (ก) $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ (ข) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เป็น

สารประกอบเชิงซ้อนเมื่อทำการอบอ่อนที่ 400 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

51

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ตัวรีดิวซ์สำหรับการชุบเคลือบผิวนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้า	5
ตารางที่ 2.2 แสดงตัวก่อไอออนเชิงซ้อนที่นิยมใช้ในกระบวนการชุบเคลือบ ผิวนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้า	6
ตารางที่ 4.1 ตารางการชุบเคลือบผิว	23
ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบของผิวเคลือบที่ศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ในรูปที่ 4.10	40
ตารางที่ 4.3 องค์ประกอบของธาตุในผิวเคลือบเมื่อชุบเคลือบผิวจากน้ำยาชุบซึ่งใช้ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อนเมื่อเปลี่ยนแปลง ความเข้มข้นของ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	45
ตารางที่ 4.4 แสดงองค์ประกอบของผิวเคลือบและข้อมูลการกัดกร่อนของผิวเคลือบ โลหะผสม Ni-P เมื่อเตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อน	53
ตารางที่ 4.5 แสดงองค์ประกอบของผิวเคลือบและข้อมูลการกัดกร่อนของ ผิวเคลือบโลหะผสม Ni-W-P และ Ni-Cu-P เมื่อเตรียมจาก น้ำยาชุบที่ใช้ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อน	56
ตารางที่ 4.6 ความหนาแน่นกระแสการกัดกร่อนของผิวเคลือบโลหะผสม Ni-P และ Ni-W-P ที่เตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อน เมื่อผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิที่ $400\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	58

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ปัจจุบันการพัฒนาทางด้านอุตสาหกรรมและเทคโนโลยีเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วทำให้ความต้องการวัสดุใหม่ที่ทำให้สมบัติต่างไปจากเดิมเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะโลหะมีการใช้เพิ่มขึ้นในระดับที่สูง และในแต่ละปีต้องสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายเป็นจำนวนมากจากการเปลี่ยนวัสดุใหม่แทนวัสดุเก่าที่เสื่อมสภาพเนื่องจากการกัดกร่อนและการสึกหรอ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องหาวิธีป้องกันการเสื่อมสภาพของโลหะดังกล่าว และเทคโนโลยีที่ถูกพัฒนามาใช้เพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของโลหะที่ใช้กันอย่างแพร่หลายคือ การชุบเคลือบผิว ซึ่งการชุบเคลือบผิวนี้สามารถนำไปใช้กับโลหะต่างๆ ได้หลายชนิด เช่น เหล็ก สังกะสี ทองแดงและนิกเกิล เป็นต้น ขึ้นกับว่าต้องการศึกษาหรือปรับปรุงสมบัติใด และนิกเกิลเป็นโลหะชนิดหนึ่งที่นิยมนำมาชุบเคลือบผิวโลหะเพื่อป้องกันการกัดกร่อนและการสึกหรอของวัสดุได้เป็นอย่างดี ซึ่งเทคนิคที่ใช้ชุบเคลือบผิวนั้นสามารถเลือกชุบได้ทั้งแบบใช้ไฟฟ้าและแบบไม่ใช้ไฟฟ้า

การชุบเคลือบผิวโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้า เป็นกระบวนการที่ใช้ในการปรับปรุงสมบัติของผิวชิ้นงานให้มีสมบัติตามโลหะที่เข้าเคลือบ ซึ่งรวมถึงสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมี ได้แก่ ความสวยงาม ความต้านทานการกัดกร่อน ความแข็งและความต้านทานการสึกหรอ การชุบเคลือบผิวแบบไม่ใช้ไฟฟ้าเป็นการชุบเคลือบผิวโดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีโดยตรง นั่นคืออาศัยอิเล็กตรอนจากตัวรีดิวส์ทำให้กระบวนการชุบเคลือบผิวไม่ยุ่งยากเท่าการชุบเคลือบผิวด้วยไฟฟ้า นอกจากนี้ผิวเคลือบที่ได้จากการชุบเคลือบผิวแบบไม่ใช้ไฟฟ้าจะมีลักษณะพิเศษซึ่งแตกต่างจากผิวเคลือบที่ได้จากการชุบด้วยไฟฟ้า กล่าวคือ ผิวเคลือบที่ได้จะเป็นโลหะผสมที่มีธาตุจากตัวรีดิวส์เข้าเคลือบรวมและผิวเคลือบที่ได้มีความสม่ำเสมอตลอดชิ้นงาน ส่งผลให้สมบัติด้านความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบสูงขึ้น

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการเตรียมผิวชุบเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้าของโลหะผสมที่มีนิกเกิลเป็นตัวเข้าเคลือบหลัก เนื่องจากผิวเคลือบนิกเกิลมีสมบัติที่โดดเด่นทางด้านความต้านทานการกัดกร่อนและมีความต้านทานการสึกหรอและการขัดสีสูง (Balaraju *et al.*, 2006) นอกจากนี้ความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบดังกล่าวจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อมีการเจือธาตุโมลิบดีนัม (Mo) ทังสเตน (W) (Guojin *et al.*, 2002) และทองแดง (Cu) ร่วมด้วย (Larhzil *et al.*, 2007) ถึงแม้ว่าก่อนหน้านี้จะมีงานวิจัยจำนวนมากเกี่ยวกับผิวเคลือบในระบบ Ni-W-P แต่การศึกษาส่วนใหญ่เป็นการศึกษาสมบัติด้านความต้านทานการสึกหรอ และมีการศึกษาทางด้านการกัดกร่อนบ้างแต่ก็ยังไม่มากนัก ดังนั้นในการศึกษาวิจัยครั้งนี้จะมุ่งเน้นศึกษาความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบ Ni-P, Ni-W-P และ Ni-Cu-P โดยทำการเคลือบผิวโลหะผสมดังกล่าวบนผิวรองรับ

เหล็กกล้าคาร์บอนต่ำขนาด 6x6 ตารางเซนติเมตร โดยงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาถึงตัวแปรต่างๆ ที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ องค์ประกอบของน้ำยาชุบเคลือบผิว ซึ่งจะศึกษาถึงอัตราส่วนความเข้มข้นของโลหะนิกเกิลต่อตัวรีดิวส์ ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) และโลหะนิกเกิลต่อตัวก่อไอออนเชิงซ้อน ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) ที่มีผลต่ออัตราการชุบเคลือบผิว รวมถึงปริมาณของโลหะเจือชนิดที่สอง ความเป็นกรดและเบสของน้ำยาชุบ อุณหภูมิของระบบ และกระบวนการทางความร้อน ภายหลังจากการเตรียมผิวเคลือบเสร็จสิ้นแล้ว โดยจะทำการหาสภาวะที่เหมาะสมโดยดูควบคู่กับการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบและสมบัติความต้านทานการกัดกร่อน

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ศึกษาสภาวะสำหรับเตรียมผิวชุบเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส, นิกเกิล-ทังสเทน-ฟอสฟอรัส, นิกเกิล-โมลิบดีนัม-ฟอสฟอรัส และ นิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส แบบไม่ใช้ไฟฟ้า
2. ศึกษาสมบัติความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบที่เตรียมได้
3. ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างจุลภาคกับสมบัติความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบก่อนและหลังการอบอ่อน

บทที่ 2

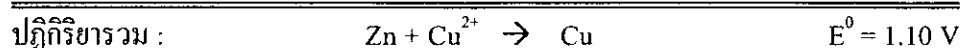
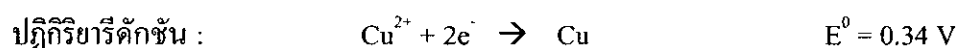
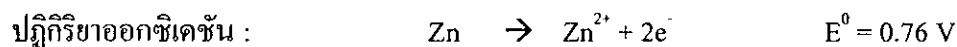
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 บทนำ

การชุบเคลือบผิวโลหะด้วยกระบวนการทางเคมีสารละลายโดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลายนั้น การเคลือบผิวจะเกิดขึ้นจากกลไกทางไฟฟ้าเคมีหรือเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันซึ่งเกี่ยวข้องกับการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างอนุภาคทางเคมีของสาร โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันนั้นจะเป็นปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดอิเล็กตรอนขึ้นภายในระบบแต่ปฏิกิริยารีดักชันจะเป็นปฏิกิริยาที่มีการใช้อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้น

โดยทั่วไป รูปแบบที่ง่ายที่สุดของการเคลือบผิวด้วยวิธีการทางเคมี คือ การเคลือบผิวโดยการแทนที่โลหะ เช่น เมื่อนำโลหะสังกะสีจุ่มในสารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต อะตอมของโลหะสังกะสีจะละลายออกและถูกแทนที่ด้วยอะตอมของทองแดงจากสารละลายดังปฏิกิริยาต่อไปนี้

(Glenn *et al.*, 1990)

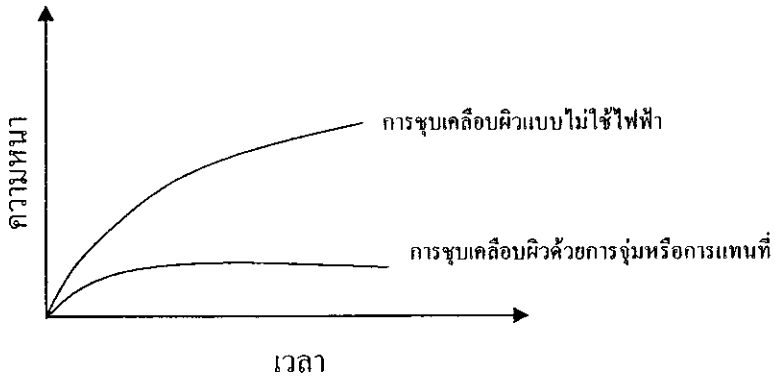


เมื่อปฏิกิริยาการแทนที่ของโลหะเริ่มต้นขึ้นบริเวณผิวหน้าของสังกะสีจะถูกปกคลุมด้วยทองแดงและกระบวนการแทนที่ของโลหะจะหยุดลงเมื่อผิวหน้าสังกะสีถูกปกคลุมด้วยทองแดงทั้งหมด ซึ่งจะส่งผลให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือการละลายของสังกะสีหยุดลง ดังนั้นการชุบเคลือบผิวโดยอาศัยปฏิกิริยาการแทนที่จึงให้ผิวเคลือบมีความหนาจำกัดเพียง 1-3 ไมโครเมตร เท่านั้น

เนื่องจากการชุบเคลือบผิวด้วยการแทนที่มีขีดจำกัดที่ความหนาของผิวเคลือบ ดังนั้นกระบวนการเคลือบผิวที่มีความต่อเนื่องและไม่ทำลายผิวรองรับจึงถูกพัฒนาขึ้นมาแทนที่การเคลือบผิวด้วยการแทนที่ ซึ่งในกระบวนการเคลือบผิวนี้อาจเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันภายในสารละลายจะมีบทบาทสำคัญแทนที่จะอาศัยการละลายของผิวรองรับหรือชิ้นงาน เมื่อปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องภายในสารละลายส่งผลให้กระบวนการเคลือบผิวเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่องด้วยทำให้ผิวเคลือบที่ได้มีความหนาเพิ่มขึ้น

กระบวนการชุบเคลือบผิวแบบไม่ใช้ไฟฟ้าถูกนำมาใช้โดย Brenner และ Riddell โดยนักวิจัยทั้งสองได้ศึกษาการชุบเคลือบผิวโลหะนิกเกิลและโคบอลต์โดยไม่จ่ายกระแสไฟฟ้าจากภายนอกให้แก่ระบบเลยพบว่าปฏิกิริยารีดักชันในกระบวนการชุบเคลือบผิวแบบไม่ใช้ไฟฟ้าจะเกิดเฉพาะบนผิวที่ถูกกระตุ้นเท่านั้นและการเคลือบผิวจะเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง เนื่องจากเกิดการกระตุ้น

ของผิวเคลือบเองในระหว่างกระบวนการเคลือบผิวทำให้ได้ผิวเคลือบที่มีความหนาเพิ่มขึ้นตามเวลาที่ใช้ชุบเคลือบผิวดังแสดงในรูปที่ 2.1

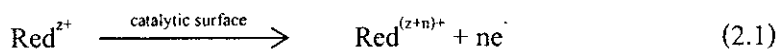


รูปที่ 2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของผิวเคลือบและเวลาที่ใช้ชุบเคลือบ

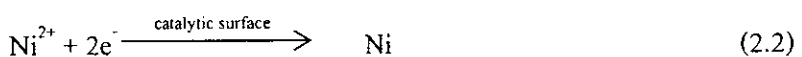
2.2 การชุบเคลือบผิวนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้า

ปัจจุบันการชุบเคลือบผิวแบบไม่ใช้ไฟฟ้าได้ถูกนำมาใช้กันอย่างกว้างขวางเนื่องจากมีกำลังการชุบเคลือบผิวสูง ผิวเคลือบที่ได้มีรูพรุนน้อยและความหนาของผิวเคลือบมีความสม่ำเสมอตลอดชิ้นงานทำให้ผิวเคลือบมีสมบัติต่างๆ ที่ดีขึ้น

การชุบเคลือบผิวนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้าอาศัยกระบวนการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขึ้นอยู่กับกระบวนการกระตุ้นปฏิกิริยารีดักชันของไอออนนิกเกิลในสารละลายหรือน้ำยาชุบที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายและมีตัวรีดิวส์ที่ทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนโดยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันดังสมการที่ (2.1)



การเคลือบผิวจะเกิดขึ้นบนชิ้นงานที่สามารถกระตุ้นตัวเองได้ เช่น นิกเกิลและเหล็กกล้าคาร์บอน เป็นต้น หรือชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการเตรียมผิวโดยการชุบกับโลหะที่สามารถกระตุ้นตัวเองได้ เช่น พลาตาเดียม เป็นต้น โดยไอออนของโลหะนิกเกิลที่อยู่ในสารละลายจะเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้ากับอิเล็กตรอนจากตัวรีดิวส์เกิดเป็นโลหะนิกเกิลเข้าเคลือบที่ผิวชิ้นงาน ดังแสดงในสมการที่ (2.2)



2.3 องค์ประกอบของน้ำยาชุบเคลือบผิว निकิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้า

การเคลือบผิว निकิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้าเป็นกระบวนการที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางในปัจจุบันนี้ เนื่องจากผิวเคลือบที่เตรียมได้มีลักษณะที่ดีหลายประการ เช่น ผิวเคลือบมีความสม่ำเสมอ แม้ชิ้นงานจะมีรูปร่างซับซ้อน ผิวเคลือบที่เตรียมได้มีรูพรุนน้อยและป้องกันการกัดกร่อนได้ดี ผิวเคลือบมีความลื่นและเรียบ ผิวเคลือบมีสมบัติการเปียกน้ำมันที่ดี ผิวเคลือบที่มีฟอสฟอรัสเป็นองค์ประกอบต่ำๆ มีความสามารถในการบัดกรีสูง และผิวเคลือบมีความแข็งสูง เป็นต้น สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของผิวเคลือบ निकิลเหล่านี้ขึ้นกับองค์ประกอบของผิวเคลือบ โดยที่ผิวเคลือบที่เตรียมได้จะมีองค์ประกอบอย่างไรนั้นขึ้นอยู่กับสูตรน้ำยาชุบและเงื่อนไขที่เลือกใช้ โดยทั่วไป องค์ประกอบของน้ำยาชุบเคลือบผิว निकิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้ามักจะประกอบด้วยแหล่งของไอออน निकิล ตัวรีดิวซ์ สารประกอบเชิงซ้อน และสารเพิ่มความเสถียร เป็นต้น

2.3.1 แหล่งของโลหะ निकิล (nickel source)

โดยทั่วไปแหล่งของไอออน निकิลมักจะเป็นเกลืออนินทรีย์ของโลหะ निकิล เช่น निकิลซัลเฟต (NiSO_4) อย่างไรก็ตาม บางระบบอาจจะมีการใช้นิกิลคลอไรด์ (NiCl_2) และนิกิลอะซิเตต ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) บ้างแต่ก็ไม่มากนัก เนื่องจากไอออนของคลอไรด์จะทำให้น้ำยาชุบเสื่อมสภาพได้ง่ายขึ้นและยังมีผลต่อการกัดกร่อนของผิวเคลือบที่เตรียมได้อีกด้วย

2.3.2 ตัวรีดิวซ์ (reducing agent)

ตัวรีดิวซ์ทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดของอิเล็กตรอนที่จะใช้ในกระบวนการชุบเคลือบผิว ตัวรีดิวซ์ที่นิยมใช้ในกระบวนการชุบเคลือบผิว निकิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้าเมื่อนำมาเป็นตัวทำละลายประกอบด้วย โซเดียมไฮโปไฟสไฟท์โมโนไฮเดรต ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) โซเดียมบอโรไฮไดรด์ (NaBH_4) ไคเมทิลเอมีนบอเรน ($(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$) และไฮดราซีน ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) โดยรายละเอียดของตัวรีดิวซ์ทั้ง 4 ชนิดแสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ตัวรีดิวซ์สำหรับการชุบเคลือบผิว निकิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้า

ตัวรีดิวซ์	น้ำหนักโมเลกุล	น้ำหนักสมมูล	ช่วง pH	ศักย์ไฟฟ้า (V)
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	106	53	4-6	0.499
			7-10	1.57
NaBH_4	38	4.75	12-14	1.24
$(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$	59	9.8	6-10	-
$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	32	6.0	8-11	1.16

2.3.3 ตัวก่อไอออนเชิงซ้อน (complexing agent)

ตัวก่อไอออนเชิงซ้อนเป็นสารเติมตัวหนึ่งที่มีบทบาทสำคัญในกระบวนการชุบเคลือบผิวนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้า ตัวก่อไอออนเชิงซ้อนมีบทบาทหลายประการ เช่น ทำหน้าที่เป็นบัฟเฟอร์เพื่อป้องกันไม่ใช้ pH เกิดการเปลี่ยนแปลงที่เร็วจนเกินไป ป้องกันการตกตะกอนของเกลือนิกเกิลในรูปของนิกเกิลฟอสไฟด์ และลดความเข้มข้นของไอออนนิกเกิลอิสระในน้ำยาชุบ สำหรับตัวก่อไอออนเชิงซ้อนที่นิยมใช้แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 แสดงตัวก่อไอออนเชิงซ้อนที่นิยมใช้ในกระบวนการชุบเคลือบผิวนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้า

ตัวก่อไอออนเชิงซ้อน	โครงสร้าง	pK
Monodentate		
Acetate	CH_3COOH	1.5
Propionate	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	-
Succinate	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	2.2
Bidentate		
Hydroxyacetate	HOCH_2COOH	-
α -hydroxypropionate	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{HO})\text{COOH}$	2.5
Aminoacetate	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	6.1
Ethylenediamine	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	13.5
β -aminopropionate	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	5.6
Malonate	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	4.2
Pyrophosphate	$\text{H}_2\text{O}_3\text{POPO}_3\text{H}_2$	5.3
Tridentate		
Malate	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	3.4
Quadridentate		
Citrate	$\text{HOOCCH}_2(\text{OH})\text{C}(\text{COOH})\text{COOH}$	6.9

2.3.4 สารเพิ่มเสถียรภาพ (stabilizer)

สารเพิ่มเสถียรภาพมีหน้าที่ป้องกันการเกิดตะกอนเนื่องจากการสลายตัวของน้ำยาชุบระหว่างกระบวนการชุบเคลือบผิว โดยสารเพิ่มเสถียรภาพจะดูดซับบนอนุภาคที่ไวต่อการตกตะกอน อย่างไรก็ตามการใช้สารเพิ่มเสถียรภาพจะส่งผลให้อัตราการชุบเคลือบผิวลดลงและถ้า

ใช้ในปริมาณมากจนเกินไปไปปฏิกิริยาการชุบเคลือบผิวจะหยุดลง สำหรับสารเพิ่มเสถียรภาพที่นิยมใช้ในเชิงพาณิชย์มี 4 กลุ่มด้วยกัน ดังนี้ (Juan *et al.*, 2000)

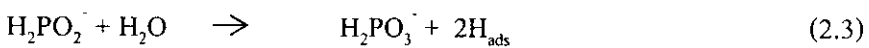
1. อนุมูลบวกของโลหะหนัก เช่น Sn^{2+} และ Pb^{2+}
2. อนุมูลลบที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ เช่น AsO_2^- และ IO_3^-
3. กรดอินทรีย์ชนิดไม่อิ่มตัว เช่น maleic และ itaconic
4. สารประกอบของกำมะถัน เช่น thiourea และ mercaptobenzothiazole เป็นต้น

2.4 กลไกการชุบเคลือบผิวนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้า

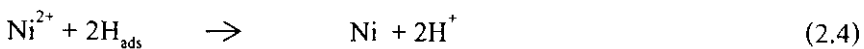
กลไกการชุบเคลือบผิวนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้าที่มีการกล่าวถึงนั้นมี 4 กลไกหลักด้วยกัน ดังนี้ (Glenn *et al.*, 1990)

2.4.1 Hydrogen mechanism

Brenner และ Riddell ได้เสนอกลไกการชุบเคลือบผิวนิกเกิลจากน้ำยาชุบที่ใช้ไฮโปฟอสไฟท์เป็นตัวรีดิวส์ ดังนี้



หลังจากปฏิกิริยาที่ (2.3) เกิดขึ้นแล้ว อะตอมไฮโดรเจนที่ดูดซับบนผิวชิ้นงานจะรีดิวส์ไอออนนิกเกิลดังนี้

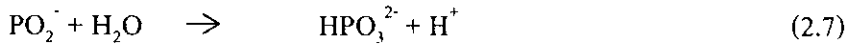


ปฏิกิริยาการชุบเคลือบผิวที่เกิดผ่านกลไกนี้จะมีการปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนร่วมด้วยระหว่างกระบวนการชุบเคลือบผิวดังปฏิกิริยาที่ (2.5)

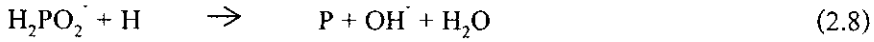


อย่างไรก็ตาม Gutzeit ไม่เห็นด้วยที่ว่าก๊าซไฮโดรเจนที่ถูกปลดปล่อยออกมานั้นมาจากไฮโดรเจนสองอะตอมที่ถูกดูดซับบนผิว ดังนั้น Gutzeit จึงเสนอว่าก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นนั้นเกิดมาจากไอออนไฮโปฟอสไฟท์ระหว่างที่เกิดไอออนเมตะฟอสไฟท์ (methaphosphite) ดังนี้





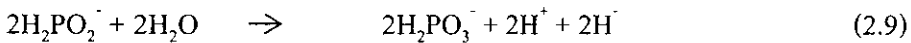
และในระหว่างกระบวนการเคลือบผิวอนิกเกิลนั้นจะเกิดปฏิกิริยาระหว่างไฮโปฟอสไฟท์กับอะตอมไฮโดรเจนร่วมด้วยดังนี้



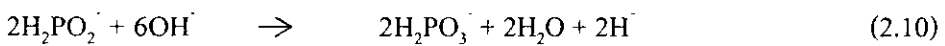
2.4.2 Hydride transfer mechanism

Hersch เสนอว่าพฤติกรรมของไฮโปฟอสไฟท์จะเหมือนกับการรีดักชันไอออนนิกเกิลด้วยบอโรไฮไดรด์ ดังนั้น Hersch จึงได้เสนอว่าไฮโปฟอสไฟท์จะสร้างไอออนไฮไดรด์ (H^-) ขึ้น ซึ่งกลไกนี้ได้รับการสนับสนุนจาก Lukes ในเวลาต่อมา

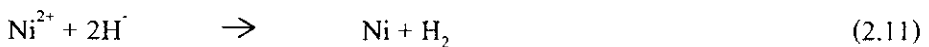
ในสภาวะที่เป็นกรดปฏิกิริยาดังต้นที่เกิดขึ้นจะเป็นปฏิกิริยาระหว่างน้ำกับไฮโปฟอสไฟท์ที่ผิวชิ้นงาน ดังนี้



และในสภาวะที่เป็นเบสจะเกิดปฏิกิริยาดังต่อไปนี้



ปฏิกิริยารีดักชันของไอออนนิกเกิลที่เกิดผ่านกลไกนี้จะเกิดขึ้นดังนี้



ในขณะที่เดียวกัน ไอออนไฮไดรด์จะทำปฏิกิริยากับน้ำหรือไอออนไฮโดรเจนเกิดเป็นก๊าซไฮโดรเจนดังนี้

ในสภาวะที่เป็นกรด



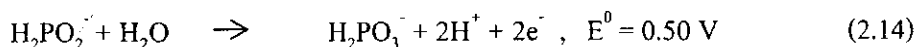
ในสภาวะที่เป็นเบส



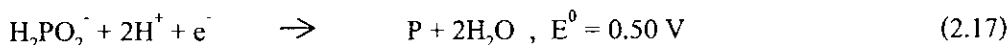
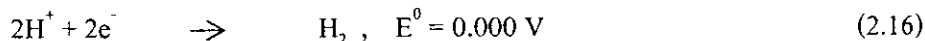
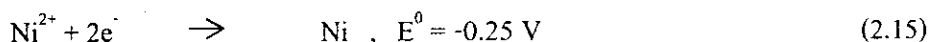
Lukes ได้เสนอว่าไฮโดรเจนที่อยู่ในรูปของไอออนไฮโดรคั้นนั้นจะเกิดพันธะกับฟอสฟอรัสในโมเลกุลของไฮโปฟอสไฟท์และเมื่อปฏิกิริยาที่ (2.8) เกิดร่วมด้วยส่งผลให้ผิวเคลือบที่เกิดขึ้นมีฟอสฟอรัสเข้าเคลือบร่วม

2.4.3 Electrochemical mechanism

กลไกนี้มีแนวคิดมาจาก Brenner และ Riddell และได้รับการพัฒนาอย่างต่อเนื่องจากนักวิทยาศาสตร์หลายท่าน โดยกลไกนี้จะสร้างอิเล็กตรอนผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างน้ำกับไฮโปฟอสไฟท์ดังนี้



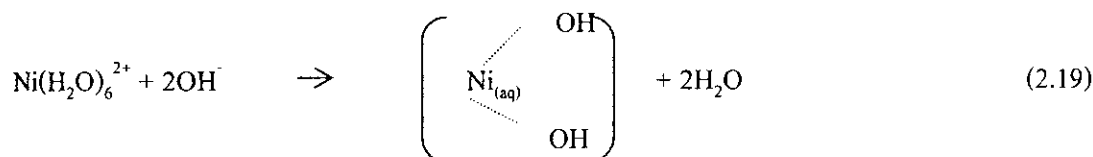
และเกิดปฏิกิริยารีดักชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่มีการใช้อิเล็กตรอนที่สร้างจากปฏิกิริยาที่ (2.14) ดังนี้

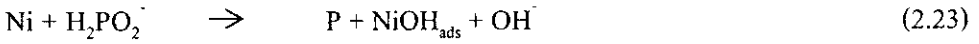
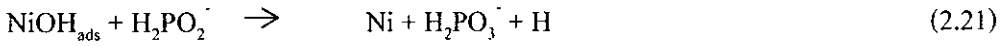
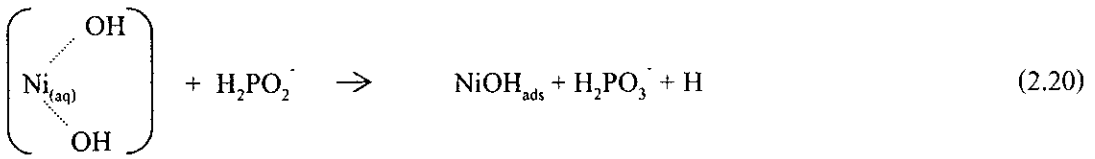


การเคลือบผิวผ่านกลไกดังกล่าวพบว่าระหว่างกระบวนการชุบเคลือบผิวจะมีการปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนออกมาเช่นเดียวกัน

2.4.4 Cavallotti และ Salvago mechanism

กลไกนี้เป็นกลไกที่เกี่ยวข้องกับการเกิดโคออร์ดิเนชันของไอออนไฮดรอกซิลกับไอออน hexaquonickel โดยปฏิกิริยาการชุบเคลือบผิวที่เกิดบนผิวชิ้นงานจะเกิดขึ้นดังนี้





2.5 การกัดกร่อน (corrosion)

การกัดกร่อน คือ กระบวนการที่โลหะเกิดการสูญเสียแรงยึดระหว่างอะตอมของโลหะนั้น ส่งผลให้อะตอมกลายเป็นไอออนหลุดออกมาจากชิ้นงานหรือชิ้นงานเกิดการสูญเสียเนื้อโลหะ ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ (2.24)



การกัดกร่อนสามารถเกิดได้กับโลหะเกือบทุกชนิด โดยโลหะแต่ละชนิดจะเกิดการกัดกร่อนได้ยากง่ายแตกต่างกันขึ้นกับชนิดของโลหะและสิ่งแวดล้อมที่โลหะนั้นๆ สัมผัส การกัดกร่อนโดยทั่วๆ ไปสามารถจำแนกได้ดังนี้ (Mars,1986)

2.5.1 การกัดกร่อนแบบสม่ำเสมอ (uniform corrosion)

การกัดกร่อนชนิดนี้โลหะจะถูกกัดกร่อนอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งผิวของโลหะ โดยการกัดกร่อนจะเกิดจากปฏิกิริยาเคมีหรือปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า การกัดกร่อนชนิดนี้จะทำให้โลหะบางลงเรื่อยๆ อย่างไรก็ตามการกัดกร่อนชนิดนี้ไม่ก่อให้เกิดปัญหาที่รุนแรงนักเมื่อเทียบกับการกัดกร่อนชนิดอื่นๆ ซึ่งสามารถลดหรือป้องกันได้โดย

- (1) เลือกใช้วัสดุให้เหมาะสมกับสิ่งแวดล้อม
- (2) ใช้สารยับยั้งการกัดกร่อน
- (3) ใช้การป้องกันแบบคาโทดิก (cathodic protection)
- (4) ทำการเคลือบผิวโลหะ

2.5.2 การกัดกร่อนแบบกัลวานิก (galvanic corrosion)

การกัดกร่อนแบบกัลวานิกเกิดจากการสัมผัสกันของโลหะสองชนิดที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าเฉพาะตัวที่ต่างกัน ในสภาวะแวดล้อมที่เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เมื่อเวลาผ่านไปโลหะที่มีศักย์ต่ำกว่าจะเกิดการกัดกร่อน โดยความรุนแรงของการกัดกร่อนจะยิ่งมากขึ้นเมื่อความแตกต่าง

ของศักย์ของโลหะทั้งสองแตกต่างกันมากขึ้น การลดหรือป้องกันการกัดกร่อนแบบกัลวานิกสามารถทำได้ดังนี้

- (1) เลือกใช้วัสดุที่มีศักย์ใกล้เคียงกันมากที่สุดเท่าที่จะทำได้
- (2) ใช้ชิ้นงานหรือโลหะทั้งสองที่มีพื้นที่ที่ใกล้เคียงกัน
- (3) ใช้ฉนวนกันบริเวณที่โลหะสองชนิดสัมผัสกัน
- (4) ใช้สารเคลือบผิวให้เหมาะสมและดูแลผิวเคลือบให้อยู่ในสภาพดี
- (5) ใช้สารยับยั้งเพื่อลดความรุนแรงของการกัดกร่อน
- (6) ออกแบบชิ้นงานให้สามารถเปลี่ยนชิ้นงานที่มีศักย์ต่ำกว่าได้ง่าย
- (7) ติดตั้งวัสดุที่สามที่มีศักย์ต่ำกว่าโลหะทั้งสอง (sacrificial anode) เพื่อให้เกิดการกัดกร่อนแทน

2.5.3 การกัดกร่อนในที่อับ (crevice corrosion)

การกัดกร่อนในที่อับมักจะเกิดขึ้นในพื้นที่อับบนผิวโลหะที่สัมผัสโดยตรงกับสารกัดกร่อนที่ค้างอยู่ตามพื้นที่ที่เป็นหลุมหรือซอกหรือบริเวณแคบๆ ที่มีสารละลายเข้าไปซึ่งโดยไม่มีการถ่ายเท ทำให้ปริมาณออกซิเจนในซอกไม่เท่ากับภายนอก ส่งผลให้บริเวณในซอกเกิดเป็นขั้วแอโนดหรือเกิดการสูญเสียเนื้อโลหะ การป้องกันการกัดกร่อนชนิดนี้สามารถทำได้โดย

- (1) ใช้การเชื่อมแบบ butt joint แทนการย้าหมุดหรือการยึดด้วยสลักเกลียว
- (2) ปิดบริเวณที่เป็นที่อับด้วยการเชื่อมหรือการบัดกรี
- (3) ออกแบบชิ้นงานไม่ให้มีมุมแหลม มุมอับ
- (4) ใช้ปะเก็นที่เป็นของแข็งและไม่มีการดูดซึม

2.5.4 การกัดกร่อนแบบรูเข็ม (pitting corrosion)

การกัดกร่อนแบบรูเข็มเป็นการกัดกร่อนที่ก่อให้เกิดความเสียหายที่รุนแรงที่สุด โดย pitting เป็นการกัดกร่อนที่ก่อให้เกิดรูหรือหลุมในเนื้อโลหะที่เกิดขึ้นเฉพาะที่ การกัดกร่อนแบบรูเข็มพบได้บ่อยกับโลหะที่มีการสร้างฟิล์มป้องกันการกัดกร่อนแล้วแต่เมื่อฟิล์มเกิดการแตกออกจะทำให้เกิดการกัดกร่อนที่ลึกกลงไปเรื่อยๆ การกัดกร่อนชนิดนี้อาจจะป้องกันด้วยการเติมสารที่ช่วยทำให้เกิดฟิล์มป้องกัน (passive film) ที่มีความเสถียรมากขึ้น เป็นต้น

2.5.5 การสูญเสียส่วนผสมบางตัว (selective leaching)

การสูญเสียส่วนผสมบางตัวเป็นรูปแบบหนึ่งของการกัดกร่อนที่เกิดจากการละลายของธาตุบางตัวออกจากโลหะผสม โดยธาตุที่มีความว่องไวต่อสิ่งแวดล้อมหรือธาตุที่มีศักย์ต่ำกว่าจะถูกกัด-

กร่อนออกไปทำให้เหลือแต่โครงสร้างพรุนของโลหะที่เสถียรกว่าเป็นส่วนใหญ่ การป้องกันการสูญเสียส่วนผสมบางตัวสามารถป้องกันได้โดย

- (1) ลดความรุนแรงของสภาวะแวดล้อม เช่น กำจัดออกซิเจนจากสารละลาย
- (2) ใช้การป้องกันแบบคาโทดิก

2.5.6 การกัดกร่อนตามขอบเกรน (intergranular corrosion)

การกัดกร่อนตามขอบเกรนจะเกิดขึ้นได้ง่ายกว่าภายในเนื้อเกรน เนื่องจากบริเวณขอบเกรนเป็นบริเวณที่มีความบกพร่องต่างๆ มากมาย ดังนั้นหากมีอนุภาคหรือธาตุหนึ่งๆ มากหรือน้อยเกินไปจะทำให้ขอบเกรนถูกกัดกร่อน ถ้าบริเวณขอบเกรนแสดงตัวเป็นอโนดตลอดเวลา การกัดกร่อนก็จะเกิดขึ้นเฉพาะที่ขอบเกรนเท่านั้นจะทำให้วัสดุมีโอกาสดอกออกจากกันได้

2.5.7 การกัดกร่อนแบบสึกกร่อน (erosion corrosion)

การกัดกร่อนแบบสึกกร่อนเกิดจากปรากฏการณ์เชิงกลร่วมกับปรากฏการณ์เชิงเคมี ทำให้เกิดการทำลายและการเสื่อมสภาพของโลหะอย่างรวดเร็ว การกัดกร่อนประเภทนี้เริ่มจากบริเวณที่มีของไหลๆ ผ่านและของไหลนี้มักไหลด้วยความเร็วสูง และหากของไหลมีฤทธิ์การกัดกร่อนสูงจะทำให้โลหะถูกกัดกร่อนได้ง่ายขึ้น

2.5.8 การกัดกร่อนร่วมกับความเค้น (stress corrosion)

การกัดกร่อนชนิดนี้จะเกิดขึ้นกับโลหะที่อยู่ในสภาวะแวดล้อมที่มีสารกัดกร่อนและมีความเค้นดึงกระทำกับโลหะ โดยที่ความเค้นดึงนี้อาจจะเป็นความเค้นตค้างหรือความเค้นจากภายนอกที่มากระทำ ความเสียหายที่เกิดขึ้นจะเกิดขึ้นภายในเนื้อโลหะโดยจะเกิดเป็นรอยร้าวเล็กๆ จำนวนมาก โดยทั่วไป การกัดกร่อนชนิดนี้จะเกิดกับโลหะผสมที่อยู่ในสิ่งแวดล้อมที่เฉพาะเท่านั้น เช่น ทองเหลืองกับแอมโมเนียและเหล็กกล้าไร้สนิมกับไฮดรอกไซด์ เป็นต้น การป้องกันการกัดกร่อนชนิดนี้สามารถทำได้โดย

- (1) ลดความเค้นในเนื้อโลหะลงหรือลดความเค้นที่กระทำกับผิวโลหะ
- (2) ลดความรุนแรงของสภาวะแวดล้อม
- (3) เลือกใช้โลหะที่เหมาะสมกับสภาวะแวดล้อมที่ใช้งาน
- (4) ใช้การป้องกันแบบคาโทดิก
- (5) ใช้สารยับยั้ง

อัตราการกัดกร่อน (corrosion rate) ของโลหะแต่ละชนิดแตกต่างกันออกไปทั้งนี้ขึ้นอยู่กับธรรมชาติของโลหะนั้น สิ่งแวดล้อมที่โลหะสัมผัสและโครงสร้างจุลภาคของโลหะ เป็นต้น อัตราการกัดกร่อนสามารถคำนวณได้จากกฎของฟาราเดย์ดังนี้

$$CR = K \left[\frac{i_{corr}}{\rho_{Ni-P}} \right] EW_{Ni-P} \quad (2.25)$$

เมื่อ CR คือ อัตราการกัดกร่อนของผิวเคลือบ (mm/year)

K คือ ค่าคงที่ (3.27×10^{-3} mmg/ μ A.cm.year)

i_{corr} คือ ความหนาแน่นของกระแสกัดกร่อน

ρ_{Ni-P} คือ ความหนาแน่นของผิวเคลือบที่เตรียมได้

EW_{Ni-P} คือ น้ำหนักสมมูลของผิวเคลือบที่เตรียมได้ซึ่งสามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ต่อไปนี้

$$EW_{Ni-P} = \frac{w_{Ni} x w_P}{[(f_{Ni} x w_P) + (f_P x w_{Ni})]} \quad (2.26)$$

เมื่อ f_{Ni} และ f_P คือ สัดส่วนของ Ni และ P ในผิวเคลือบเมื่อ ($f_{Ni} + f_P = 1$)

w_{Ni} และ w_P คือ น้ำหนักสมมูลของโลหะ Ni และ P ตามลำดับ ซึ่งสามารถหาได้จากสมการที่ (2.27)

$$w = \frac{e}{n} \quad (2.27)$$

เมื่อ e คือ น้ำหนักอะตอม

n คือ วาเลนซ์ของแต่ละธาตุ

$$f_{Ni} = \frac{Ni(wt\%)}{[(Ni(wt\%) + P(wt\%))]} \quad (2.28)$$

และ

$$f_P = \frac{P(wt\%)}{[(Ni(wt\%) + P(wt\%))]} \quad (2.29)$$

เมื่อ Ni(wt%) คือ ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะนิกเกิลในผิวเคลือบ

P(wt%) คือ ร้อยละโดยน้ำหนักของฟอสฟอรัสในผิวเคลือบ

และความหนาแน่นของผิวเคลือบสามารถคำนวณได้จาก

$$\rho_{Ni-P} = \frac{\rho_{Ni} \times \rho_P}{[(f_{Ni} \times \rho_P) + (f_P \times \rho_{Ni})]} \quad (2.30)$$

เมื่อ ρ_{Ni} และ ρ_P คือ ความหนาแน่นของ Ni (8.908 g/cm³) และ P (1.83 g/cm₃) ตามลำดับ

2.6 การสำรวจงานวิจัย

การชุบเคลือบผิวแบบไม่ใช้ไฟฟ้าได้นำมาประยุกต์ใช้กับงานต่างๆ มากขึ้นในปัจจุบันนี้ เนื่องจากสามารถทำการชุบเคลือบผิวได้กับชิ้นงานทุกประเภทซึ่งเป็นข้อจำกัดของการชุบเคลือบผิวด้วยไฟฟ้า นอกจากนี้ผิวเคลือบที่เตรียมได้จากการชุบเคลือบผิวด้วยวิธีนี้ยังแสดงสมบัติที่โดดเด่นในหลายๆ ด้าน เช่น ความต้านทานการกัดกร่อน ความแข็งและความต้านทานการสึกหรอ เป็นต้น

ผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส มีสมบัติเด่นทางด้านความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อน เนื่องจากผิวเคลือบที่ได้จากเทคนิคนี้มีความหนาสม่ำเสมอตลอดชิ้นงานและผิวเคลือบที่ได้มีรูพรุนน้อยและสามารถชุบเคลือบได้แม้แต่ในช่องหรือรูเล็กๆ (Li *et al.*, 1996, Chen *et al.*, 1997, Ashassi-sorkhabi *et al.*, 2004, Singh *et al.*, 2005, Sankara *et al.*, 2006) ทำให้ผิวเคลือบที่ได้ไม่มีส่วนหนึ่งส่วนใดทำหน้าที่เป็น internal anode ส่งผลให้ผิวเคลือบเกิดการกัดกร่อนได้ยาก นอกจากนี้ความต้านทานการกัดกร่อนยังขึ้นกับปริมาณฟอสฟอรัสและโครงสร้างของผิวเคลือบ โดยพบว่าผิวเคลือบที่มีปริมาณฟอสฟอรัสมากหรือมีโครงสร้างเป็นอสัณฐานจะมีความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนสูงกว่าผิวเคลือบที่มีปริมาณฟอสฟอรัสต่ำหรือมีโครงสร้างเป็นผลึก เนื่องจากผิวเคลือบที่มีโครงสร้างเป็นอสัณฐานมีจำนวนของขอบเกรนน้อยทำให้บริเวณที่จะเกิด corrosion attack มีน้อย การกัดกร่อนจึงเกิดขึ้นได้ยากในสารละลายที่เป็นกรด แต่ผิวเคลือบที่มีปริมาณฟอสฟอรัสต่ำจะมีความต้านทานการกัดกร่อนในสภาวะด่างสูง (Mallory, 1996, Brooman *et al.*, 2000, Guofeng *et al.*, 2006)

การปรับปรุงสมบัติของผิวเคลือบโลหะนิกเกิลสามารถทำได้โดยการชุบเคลือบผิวโลหะผสมของธาตุหลายๆ ชนิด เช่น โครเมียม ทังสแตน ดินบุก โมลิบดีนัม และทองแดง เป็นต้น เนื่องจากการเคลือบร่วมของธาตุเหล่านี้ทำให้สมบัติด้านความต้านทานการกัดกร่อนและความต้านทานการสึกหรอสูงขึ้น (Don *et al.*, 1998, Guojin *et al.*, 2002, Gao *et al.*, 2004, Larhzil *et al.*, 2007) อย่างไรก็ตามการพัฒนาการชุบเคลือบผิวประเภทนี้ยังมีการศึกษากันไม่มากนัก เนื่องจากขาดข้อมูล ความรู้

เกี่ยวกับสมบัติของโลหะผสมและกระบวนการเคลือบผิวยังควบคุมลำบากกว่าการชุบเคลือบผิวโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส เพียงอย่างเดียว

นอกจากนี้ความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบยังขึ้นกับลักษณะโครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบและรูพรุนที่ปรากฏบนชิ้นงานด้วย (สุเมธา สุวรรณบุรณ์, 2001, Ashassi-Sorkhabi *et al.*, 2004) ซึ่งผิวเคลือบที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิคนี้จะมีโครงสร้างเป็น nodular และผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส ที่ไม่มีการเจือธาตุอื่นๆ เพิ่มจะมีขนาดเกรนที่โตกว่าผิวเคลือบที่เจือธาตุอื่นๆ ดังนั้นความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส จึงสูงกว่าผิวเคลือบที่มีการเจือธาตุอื่นๆ เมื่อไม่มีการอบอ่อน อย่างไรก็ตาม หากสภาวะที่ใช้ในการเตรียมผิวทำให้ผิวเคลือบที่เจือด้วยธาตุอื่นๆ ด้วยมีรูพรุนน้อยกว่าผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส ความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบที่มีรูพรุนน้อยกว่าก็จะสูงกว่า (สุเมธา สุวรรณบุรณ์, 2001)

นอกจากองค์ประกอบของผิวเคลือบแล้วความต้านทานการกัดกร่อนยังขึ้นกับการอบอ่อน โดยพบว่าถ้าทำการอบอ่อนผิวเคลือบในบรรยากาศของก๊าซเฉื่อยความต้านทานการกัดกร่อนจะลดลง เนื่องจากผิวเคลือบเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและมีความเป็นผลึกสูงขึ้น แต่เมื่ออบอ่อนในบรรยากาศความต้านทานการกัดจะสูงขึ้น เนื่องจากผิวเคลือบเกิดชั้นออกไซด์ที่แข็งแรงปิดรูพรุนและสร้างผิวป้องกันปกคลุมตลอดชิ้นงาน (Mandich, 1992, Contreras *et al.*, 2006) โดยลักษณะรูปร่างของเกรนที่ผ่านการอบอ่อนยังคงลักษณะเป็น nodular เหมือนเดิม

Brenner และ Riddell (Mallory *et al.*, 1979) เป็นนักวิจัยกลุ่มแรกที่ศึกษาการชุบเคลือบผิวโลหะผสมของธาตุ 3 ตัว คือ นิกเกิล-โคบอล-ฟอสฟอรัส และต่อมา Pearlstein และคณะ (Oscar *et al.*, 1990, Stepanova *et al.*, 1995) ได้ศึกษาการชุบเคลือบผิวโลหะผสมนิกเกิล-ทังสเตน-ฟอสฟอรัส เพื่อให้ได้สมบัติของผิวเคลือบตามโลหะที่เข้าเคลือบ โดยงานวิจัยส่วนใหญ่จะศึกษาผลของอุณหภูมิและ pH ของน้ำยาชุบที่มีต่ออัตราการชุบเคลือบผิวและการเข้าเคลือบร่วมของธาตุต่างๆ ซึ่งพบว่าอุณหภูมิส่งผลต่อองค์ประกอบของผิวเคลือบน้อยมาก โดยงานวิจัยส่วนใหญ่จะทำการชุบเคลือบผิวที่อุณหภูมิ 80-90 °C (Oscar *et al.*, 1992, Guojin *et al.*, 2002, Gao *et al.*, 2004, Balaraju *et al.*, 2006, Zhang *et al.*, 2007) และ pH ของน้ำยาชุบจะอยู่ในช่วง 5-9 แต่ส่วนใหญ่จะทำได้สภาวะที่เป็นเบสคือที่ pH ประมาณ 9-10 เนื่องจากผิวเคลือบที่ได้มีปริมาณธาตุเจือที่เข้าเคลือบร่วมสูงกว่า (Das *et al.*, 1996, Guojin *et al.*, 2002, Gao *et al.*, 2004, Zhang *et al.*, 2007) นอกจากนี้ปริมาณการเข้าเคลือบร่วมของโลหะเจือยังขึ้นกับความเข้มข้นของเกลือโลหะไอออนที่นำมาเตรียมน้ำยาชุบ โดยพบว่าเมื่อความเข้มข้นของเกลือโลหะ เช่น โซเดียมทังสเตต เพิ่มขึ้น ปริมาณทังสเตนในผิวเคลือบก็จะสูงขึ้นด้วย (Guojin *et al.*, 2002, Gao *et al.*, 2004) ส่งผลให้ความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบสูงขึ้นด้วย โดยงานวิจัยที่ศึกษาทางด้านความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทังสเตน-ฟอสฟอรัสและนิกเกิล-โมลิบดีนัม-ฟอสฟอรัส นั้น จะใช้น้ำยาชุบที่ประกอบด้วย $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.08-0.18 M, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.1-0.3 M, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.07-0.21 M,

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.045-0.3 M (Guojin *et al.*, 2002, Gao *et al.*, 2004, Balaraju *et al.*, 2006) และ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.004-0.4 M (Guojin *et al.*, 2002) สำหรับความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส นั้นยังมีการศึกษาไม่มากนัก ซึ่ง Balaraju และคณะ (Balaraju *et al.*, 2005) รายงานว่าผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส ซึ่งเตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้กรดแลคติกเป็นสารเพิ่มเสถียรภาพและแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นบัฟเฟอร์และผิวเคลือบมีความหนา 20 ไมโครเมตรจะให้ค่าความหนาแน่นของกระแสกัดกร่อนประมาณ $0.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ เมื่อศึกษาการกัดกร่อนในสารละลาย 3.5% โซเดียมคลอไรด์

บทที่ 3

การดำเนินงานวิจัย

การดำเนินงานวิจัยประกอบด้วย การเตรียมผิวชิ้นงานและการชุบเคลือบผิวโลหะผสม นิกเกิล-ฟอสฟอรัส, นิกเกิล-ทังสเทน-ฟอสฟอรัส, นิกเกิล-โมลิบดีนัม-ฟอสฟอรัส และ นิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส แบบไม่ใช้ไฟฟ้าบนเหล็กกล้าคาร์บอนต่ำ โดยศึกษาตัวแปรต่างๆ ดังนี้ องค์ประกอบของน้ำยาชุบเคลือบผิว pH อุณหภูมิของน้ำยาชุบ และอุณหภูมิอบอ่อนผิวเคลือบ และทำการทดสอบสมบัติต่างๆ ของผิวเคลือบ ได้แก่ สมบัติทางโครงสร้างและความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบ

3.1 เครื่องมือ อุปกรณ์การวัดและทดสอบ

3.1.1 อุปกรณ์การชุบเคลือบผิว

1. บีกเกอร์ขนาด 600 มิลลิลิตร
2. แท่งแม่เหล็กสำหรับคนสารละลาย
3. hotplate & stirrer (JENWAY 1000)

3.1.2 เครื่องมือเตรียมผิวชิ้นงาน

1. เครื่องอัดร้อน (hot mount) (Struers LaboPress-1)
2. เครื่องขัดผิวชิ้นงานชนิดหยาบและละเอียด (METKON GRIPO 2V)

3.1.3 เครื่องมือทดสอบ

1. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (JSM-5800 LV, JEOL)
2. เครื่อง x-ray diffractometer (X'Pert MPD, PHILIPS)
3. เครื่อง energy dispersive spectroscopy (EDS, oxford, ISIS 300)
4. เครื่อง Potentiostat (Autolab, PGSTAT30)
5. อุปกรณ์อื่นๆ เช่น เครื่องชั่ง กระจกตวงและเครื่องแก้ว เป็นต้น

3.2 สารเคมีที่ใช้

3.2.1 สารเคมีสำหรับเตรียมผิวชิ้นงาน

1. กรดไฮโดรคลอริก บริษัท Merck
2. อะซิโตน บริษัท Ajax Finechem

3.2.2 สารเคมีสำหรับชุบเคลือบผิวโลหะผสม Ni-P, Ni-Mo-P, Ni-Cu-P และ Ni-W-P

1. นิกเกิลซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) บริษัท Fluka
2. โซเดียมทังสเตตไดไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) บริษัท Fluka
3. คอปเปอร์ซัลเฟตเพนตะไฮเดรต ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) บริษัท Carlo Erba
4. โซเดียมโมลิบเดตไดไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{Mo}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) บริษัท Fluka
5. โซเดียมไฮโปฟอสไฟท์โมโนไฮเดรต ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) บริษัท Fluka
6. ไตรโซเดียมซิคเรตไดไฮเดรต ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) บริษัท Riedel-deHaen
7. ไกลซีน ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) บริษัท Fluka

3.2.3 สารเคมีสำหรับปรับสภาพความเป็นกรด-ด่าง

1. สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (25% NH_4OH) บริษัท Carlo Erba
2. สารละลายกรดซัลฟูริก (H_2SO_4) บริษัท Lab-Scan

3.3 วัสดุอุปกรณ์สำหรับการชุบเคลือบผิว

3.3.1 ชิ้นงานหรือผิวรองรับ (substrate)

ชิ้นงานที่ใช้เป็นเหล็กกล้าคาร์บอนต่ำที่ผ่านการรีดเย็นหรือเหล็กแผ่นขาวซึ่งมีความหนา 0.9 มิลลิเมตร

3.3.2 ตัวจับชิ้นงาน

ตัวจับชิ้นงานใช้เป็นพอลิเมอร์ทนความร้อนเพื่อป้องกันการเคลือบบนที่จับชิ้นงาน

3.3.3 ถังชุบเคลือบ

ถังชุบเคลือบในงานวิจัยนี้ใช้บีกเกอร์ขนาด 600 มิลลิลิตร ซึ่งทนต่อความร้อนสูง

3.3.4 ระบบการกวนน้ำยาชุบ

การกวนน้ำยาชุบจะควบคุมด้วยแท่งแม่เหล็กตลอดเวลา

3.4 การเตรียมน้ำยาชุบเคลือบผิว

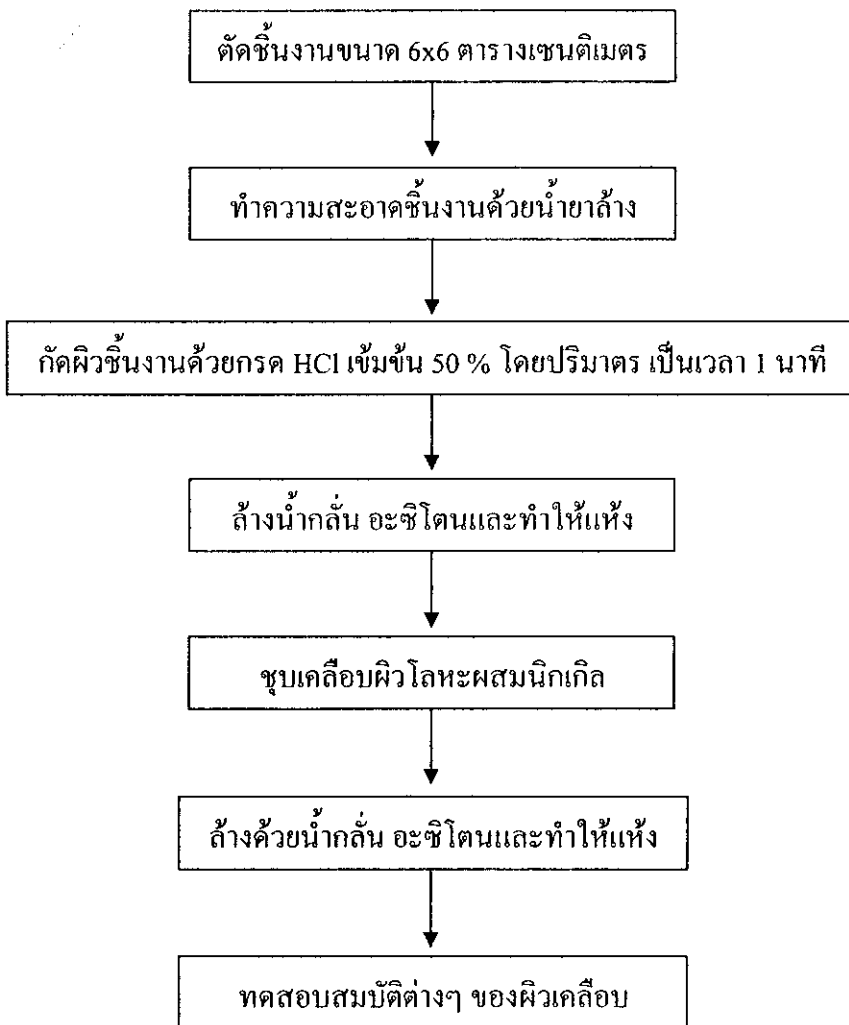
1. ละลายนิกเกิลซัลเฟตในน้ำกลั่นปริมาตร 200 มิลลิลิตรและกวนตลอดเวลา จนละลายหมด
2. เติมไตรโซเดียมซิคเรตไดไฮเดรตในสารละลายข้อ 1. และคนอย่างต่อเนื่องจนละลายหมด

3. เติมโซเดียมทั้งสเตตไดไฮดรตหรือคอปเปอร์ซัลเฟตเพนตะไฮดรตตามสัดส่วนและคนจนละลายหมด

4. เติมโซเดียมไฮโปฟอสไฟท์โมโนไฮดรตและคนจนละลายหมด หลังจากนั้นจึงทำการปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นให้ได้ปริมาตรตามที่ต้องการ

3.5 ขั้นตอนการชุบเคลือบผิว

การชุบเคลือบผิวโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส, นิกเกิล-ทังสแตน-ฟอสฟอรัส, นิกเกิล-โมลิบดีนัม-ฟอสฟอรัส และ นิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส แบบไม่ใช้ไฟฟ้าสำหรับในงานวิจัยนี้แสดงดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการชุบเคลือบผิวโลหะผสมนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้า

3.6 ขั้นตอนการวิจัย

ลำดับการวิจัยในการศึกษาครั้งนี้ประกอบด้วย

3.6.1 ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการชุบเคลือบผิว

เนื่องจากอุณหภูมิของน้ำยาชุบจะส่งผลโดยตรงต่ออัตราการชุบเคลือบผิว ดังนั้นในการทดลองนี้จะทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของน้ำยาชุบระหว่าง 60-80 °C (60, 70 และ 80 °C) เพื่อหาอัตราการชุบเคลือบผิวที่ดีที่สุดและให้ผิวเคลือบที่มีลักษณะเรียบ เนื่องจากผิวเคลือบที่หนากว่าและเรียบจะมีสมบัติต้านทานการกัดกร่อนดี

3.6.2 ศึกษาอัตราส่วนความเข้มข้นระหว่างเกลือโลหะนิกเกิลกับสารเชิงซ้อน

การทดลองในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการชุบเคลือบผิวกับอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของเกลือโลหะนิกเกิลกับสารเชิงซ้อน (ไตรโซเดียมซิเตรตและไกลซีน) ที่ให้อัตราการชุบเคลือบผิวสูงสุดและผิวเรียบ เมื่อทำการคงที่ความเข้มข้นของเกลือโลหะนิกเกิลและโซเดียมไฮโปฟอสไฟท์ที่ใช้เป็นตัวรีดิวซ์ เนื่องจากอัตราการชุบเคลือบผิวสูงจะให้ผิวเคลือบที่หนากว่าเมื่อชุบในเวลาเท่ากัน ซึ่งจะมีผลโดยตรงต่อความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบ โดยในการทดลองนี้จะศึกษาอัตราการชุบเคลือบผิวเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารไตรโซเดียมซิเตรตที่ 0.05, 0.10, 0.15 และ 0.20 M ตามลำดับ

3.6.3 ศึกษาอัตราส่วนความเข้มข้นระหว่างเกลือโลหะนิกเกิลกับตัวรีดิวซ์

สำหรับการทดลองนี้จะเลือกโซเดียมไฮโปฟอสไฟท์เป็นตัวรีดิวซ์และทำการศึกษาอัตราการชุบเคลือบผิวที่ความเข้มข้นของโซเดียมไฮโปฟอสไฟท์ต่างๆ กัน เนื่องจากการใช้โซเดียมไฮโปฟอสไฟท์ในปริมาณที่ต่างกันจะส่งผลต่ออัตราการชุบเคลือบผิวที่แตกต่างกันและส่งผลต่อการเข้าเคลือบร่วมของฟอสฟอรัสในผิวเคลือบที่แตกต่างกันด้วย ซึ่งปริมาณฟอสฟอรัสนี้จะส่งผลโดยตรงต่อโครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบซึ่งมีผลโดยตรงต่อความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบ โดยในการทดลองที่จะทำนี้จะศึกษาอัตราการชุบเคลือบผิวเมื่อใช้ความเข้มข้นของตัวรีดิวซ์หรือโซเดียมไฮโปฟอสไฟท์ที่ 0.1, 0.125, 0.167, 0.25 และ 0.5 M ตามลำดับ

3.6.4 ศึกษา pH ที่เหมาะสมสำหรับการชุบเคลือบผิว

เนื่องจากความเป็นกรด-ด่างของน้ำยาชุบจะส่งผลต่อปริมาณการเข้าเคลือบร่วมของฟอสฟอรัส ดังนั้นการทดลองนี้จะศึกษาอิทธิพลของ pH ในน้ำยาชุบที่เป็นกรด กลางและด่าง โดยจะทำการเปลี่ยนแปลง pH ระหว่าง 5-8 (5, 6, 7 และ 8) ควบคู่กับการศึกษาความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบ

3.6.5 ศึกษาชนิดและปริมาณของโลหะเจือชนิดที่สอง

เนื่องจากโลหะแต่ละชนิดมีสมบัติเฉพาะตัวที่แตกต่างกัน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกศึกษาการเตรียมผิวเคลือบโลหะผสมโดยเจือด้วยโมลิบดีนัม ทองแดง และสังกะสี โดยการเปลี่ยนแปลงปริมาณเกลือโลหะเหล่านี้ในน้ำยาชุบเคลือบผิว ควบคู่กับการศึกษาความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบ โดยในการทดลองจะทำการเตรียมผิวเคลือบจากน้ำยาชุบที่มีเกลือของโลหะโมลิบดีนัม ทองแดงและสังกะสีเป็นองค์ประกอบ 0, 3, 5, 7 และ 10 mol% ในน้ำยาชุบ ตามลำดับ และทำการวิเคราะห์ปริมาณธาตุในผิวเคลือบด้วย EDS

3.6.6 ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการอบอ่อนและการเปลี่ยนแปลงเฟสของผิวเคลือบ

เมื่อเตรียมผิวเคลือบได้จากขอบเขตการวิจัยที่ 1 แล้ว ขั้นตอนจะทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการอบอ่อนในบรรยากาศเมื่อมีการแปรอุณหภูมิในช่วง 200-400 °C (200, 300 และ 400 °C) เป็นเวลา 1 ชั่วโมงต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสด้วยเครื่อง XRD

3.6.7 ศึกษาความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบ

ขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาการกัดกร่อนของผิวเคลือบทั้งที่ยังไม่ผ่านการอบอ่อนและผิวเคลือบที่ผ่านการอบอ่อนแล้วด้วยวิธีการทางเคมีไฟฟ้า โดยจะทำการศึกษาการกัดกร่อนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ด้วยชุดทดสอบการกัดกร่อน electrochemical laboratory

3.6.8 ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและความต้านทานการกัดกร่อน

ขั้นตอนนี้จะเป็นการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผิวเคลือบที่ยังไม่ผ่านการอบอ่อนและผิวเคลือบที่ผ่านการอบอ่อนแล้วด้วยเครื่อง SEM เพื่อดูผลของลักษณะของผิวเคลือบต่อการต้านทานการกัดกร่อน

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

4.1 การหาสภาวะชุกเคลือบผิวที่เหมาะสม

การหาสภาวะชุกเคลือบผิวที่ให้อัตราการชุกเคลือบผิวสูงสุดและเหมาะสมที่สุดในการทดลองครั้งนี้จะเริ่มต้นจากการกำหนดสภาวะการชุกเคลือบเริ่มต้นค่าหนึ่งเพื่อดูผลของตัวแปรตัวที่หนึ่ง หลังจากนั้นจะใช้ค่าตัวแปรตัวที่หนึ่งที่ให้อัตราการชุกเคลือบผิวสูงสุดเป็นค่าคงที่เพื่อดูผลของตัวแปรตัวต่อไป โดยการศึกษาในครั้งนี้ได้ทำการศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ดังสรุปในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ตารางการหุบเคลือบผิว

การทดลอง	อุณหภูมิ (°C)	NiSO ₄ ·7H ₂ O (M)	NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O (M)	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O (M)	C ₂ H ₅ NO ₂ (M)	pH
1	60					
	70	0.05	0.167	-	-	-
	80					
2	80	0.05	0.167	0.05	-	-
				0.10		
				0.15		
				0.20		
3	80	0.05	0.10	0.10	-	-
			0.125			
			0.167			
			0.25			
			0.50			
4	80	0.05	0.167	0.075	0.025	
				0.05	0.05	
				0.025	0.075	
				0	0.10	
5	80	0.05	0.167	0.10	-	6
						7
						8
6	80	0.05	0.167	-	0.10	6
						7
						8
7	80	0.05	0.167	0.05	0.05	6
						7
						8

ตารางที่ 4.1 ตารางการชุกเคลือบผิว (ต่อ)

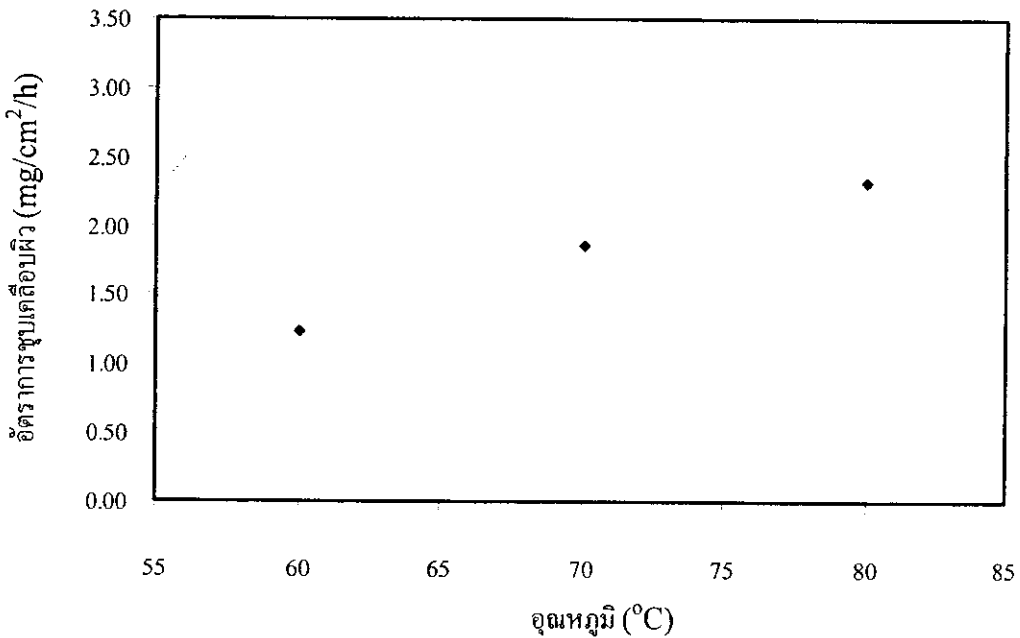
การทดลอง	อุณหภูมิ (°C)	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2$ (M)	pH	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (M)
8	80	0.05	0.167	0.10	-	7	0.0015 0.0024 0.0034 0.0049	-	-
9	80	0.05	0.167	-	0.10	7	0.0015 0.0024 0.0034 0.0049	-	-
10	80	0.05	0.167	0.10	-	7	-	0.0015 0.0024 0.0034 0.0049	-
11	80	0.05	0.167	-	0.10	7	-	0.0015 0.0024 0.0034 0.0049	-
12	80	0.05	0.167	0.10	-	7	-	-	0.0015 0.0024 0.0034 0.0049
13	80	0.05	0.167	-	0.10	7	-	-	0.0015 0.0024 0.0034 0.0049

4.1.1. ผลการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบของน้ำยาชุบต่อ

อัตราการชุบเคลือบผิว

จากการทดลองศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ เมื่อทำการชุบเคลือบผิวเป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยการแปรค่าตัวแปรแต่ละตัวเพื่อให้ระบบมีอัตราการชุบเคลือบผิวสูงสุดนั้น ได้ผลการทดลอง ดังต่อไปนี้

1) อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการชุบเคลือบผิว (การทดลองที่ 1)



รูปที่ 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการชุบเคลือบผิวกับอุณหภูมิ เมื่อใช้ $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.05 M และ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.167 M

เมื่อชุบเคลือบผิวโดยเปลี่ยนอุณหภูมิในช่วง 60-80 °C พบว่า เมื่อใช้อุณหภูมิ 80 °C จะให้อัตราการชุบเคลือบผิวสูงสุดเท่ากับ 2.32 mg/cm²/h ดังแสดงในรูปที่ 4.1

จากการทดลองพบว่าเมื่ออุณหภูมิของระบบสูงขึ้น อัตราการชุบเคลือบผิวจะสูงขึ้นเช่นกัน เนื่องจากองค์ประกอบของน้ำยาชุบสามารถแตกตัวได้ดีขึ้น ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น นอกจากนี้เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น การพา (convection) ของอนุภาคต่างๆ ในน้ำยาชุบสามารถเกิดได้ดีจึงส่งผลให้เกิดการชนหรือการทำปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนที่บริเวณผิวชิ้นงานได้มากขึ้น ดังนั้นอัตราการชุบเคลือบผิวจึงสูงขึ้น (ชัยวัฒน์ เจนวานิชย์, 2535)

เมื่อพิจารณาสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยากับอุณหภูมิของอาร์เรเนียส (Arrhenius) ดังแสดงในสมการที่ (4.1) พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูงขึ้นด้วย นั่นคือ อัตราการชุบเคลือบผิวจะสูงขึ้นเช่นกัน (ชัยวัฒน์ เจนวานิชย์, 2535)

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (4.1)$$

เมื่อ k คือ ค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยา

R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

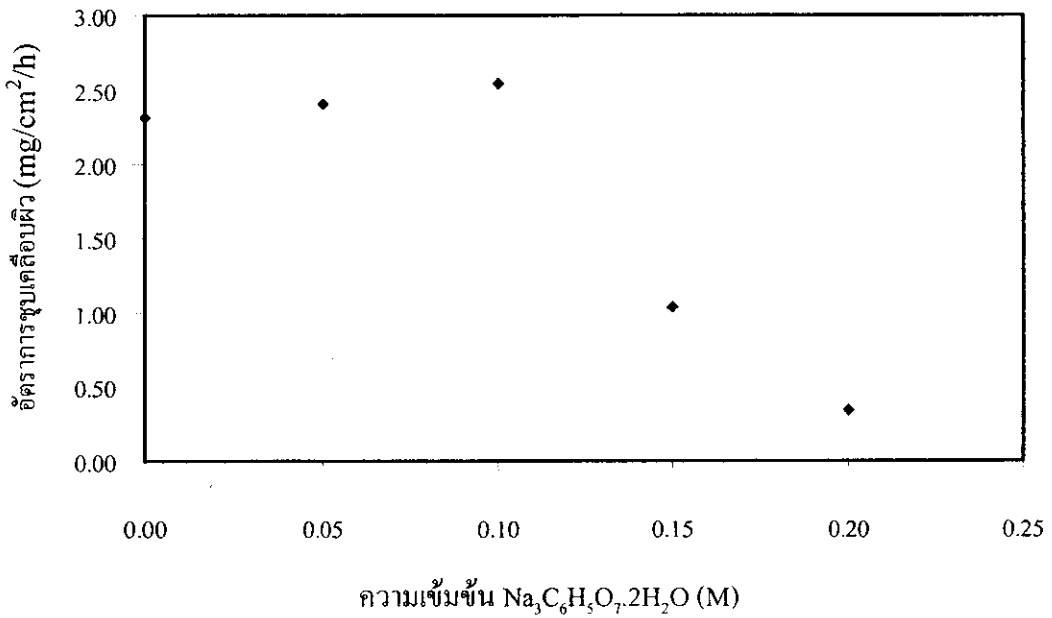
T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

E_a คือ พลังงานกระตุ้นซึ่งไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

A คือ แฟกเตอร์การชนกันหรือความถี่ของการชนกันของอาร์เรเนียส

เมื่อพิจารณาจากผลการทดลองและสมการที่ (4.1) ดังนั้นในการทดลองที่ 2 จะเลือกทำการชุบเคลือบผิวที่อุณหภูมิ 80°C

2) อิทธิพลของความเข้มข้นของไตรโซเดียมซีเตรดไดไฮเดรต ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
(การทดลองที่ 2)



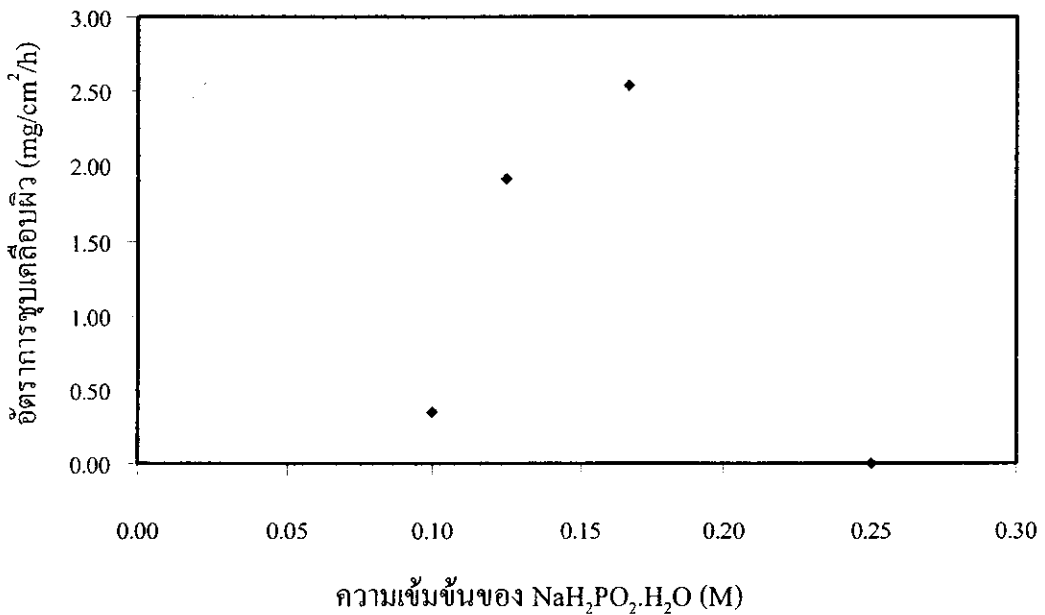
รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการชุบเคลือบผิวกับความเข้มข้นของไตรโซเดียมซีเตรดไดไฮเดรต เมื่อใช้ $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.05 M, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.167 M และอุณหภูมิ 80°C

เมื่อชุบเคลือบผิวโดยเปลี่ยนความเข้มข้นของไตรโซเดียมซีเตรดไดไฮเดรต ในช่วง 0-0.20 M พบว่า เมื่อใช้ ไตรโซเดียมซีเตรดไดไฮเดรตเข้มข้น 0.10 M หรืออัตราส่วนต่อโมลระหว่าง $\text{Ni}^{2+}/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ เท่ากับ 0.5 จะให้อัตราการชุบเคลือบผิวสูงสุดเท่ากับ $2.54 \text{ mg}/\text{cm}^2/\text{h}$

รูปที่ 4.2 แสดงผลของไตรโซเดียมซีเตรดไดไฮเดรตต่ออัตราการชุบเคลือบผิว จากการทดลองพบว่า เมื่อใช้ไตรโซเดียมซีเตรดไดไฮเดรตเข้มข้น 0.10 M น้ำยาชุบจะให้อัตราการชุบเคลือบผิวสูงสุด เนื่องจากที่สภาวะดังกล่าวเมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไอออนนิกเกิลกับไอออนซีเตรดแล้วยังคงมีโลหะนิกเกิลในสภาวะไอออนที่อยู่อย่างอิสระมากเพียงพอ และอาจจะเป็นผลมาจากสารเชิงซ้อนหรือซีเตรดไอออนเกิดการดูดซับบนผิวชิ้นงานได้น้อยมาก (Abner *et al.*, 1998) จึงทำให้อัตราการเคลือบผิวเกิดได้สูงสุดที่ความเข้มข้นนี้ แต่เมื่อไม่มีการใช้ไตรโซเดียมซีเตรดไดไฮเดรตเลย อัตราการชุบเคลือบผิวจะลดลง ซึ่งอาจจะเป็นเพราะว่าที่สภาวะดังกล่าวมีความเข้มข้นของโลหะในสภาวะไอออนที่อยู่อย่างอิสระมากเกินไปทำให้น้ำยาชุบไม่เสถียรและเกิดเป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์ขนาดเล็กๆ จึงส่งผลให้อัตราการชุบเคลือบผิวลดลง และเมื่อใช้ไตรโซเดียมซีเตรดไดไฮเดรตเข้มข้นมากกว่า 0.10 M อัตราการชุบเคลือบผิวจะลดลงเช่นเดียวกัน

เนื่องจากสภาวะดังกล่าวมีโลหะในสภาวะไอออนที่อยู่อย่างอิสระน้อยเกินไปโดยโลหะในสภาวะไอออนส่วนใหญ่จะรวมตัวกับสารประกอบเชิงซ้อนเกิดเป็นสารที่เสถียรซึ่งฟอร์มดังกล่าวจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ดีเมื่อแตกตัวให้โลหะในสภาวะไอออนอีกครั้ง ดังนั้นจึงใช้เวลานานกว่าการรีดักชันของโลหะในสภาวะไอออนโดยตรง และถ้าใช้ไตรโซเดียมไซเตรดไดไฮเตรดเกิดการดูดซับทั่วทั้งผิวชิ้นงานเนื่องจากการใช้ในปริมาณที่มากเกินไปจะทำให้กระบวนการชุบเคลือบผิวหยุดลงทันที (Martin,1990)

3) อิทธิพลของความเข้มข้นของโซเดียมไฮโปฟอสไฟท์โมโนไฮเตรด ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (การทดลองที่ 3)

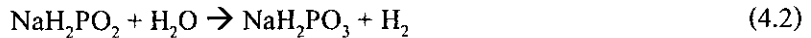


รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการชุบเคลือบผิวกับความเข้มข้นของ $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เมื่อใช้ $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.05 M, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.1 M และ อุณหภูมิ 80 °C (เมื่อใช้ $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.25 M น้ำยาชุบตกตะกอน)

เมื่อชุบเคลือบผิวโดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโซเดียมไฮโปฟอสไฟท์โมโนไฮเตรดในช่วง 0.10-0.25 M พบว่า เมื่อใช้โซเดียมไฮโปฟอสไฟท์โมโนไฮเตรดเข้มข้น 0.167 M หรืออัตราส่วนต่อโมลระหว่าง $\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-$ เท่ากับ 0.3 จะให้อัตราการชุบเคลือบผิวสูงสุดเท่ากับ 2.54 $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{h}$ ดังแสดงในรูปที่ 4.3

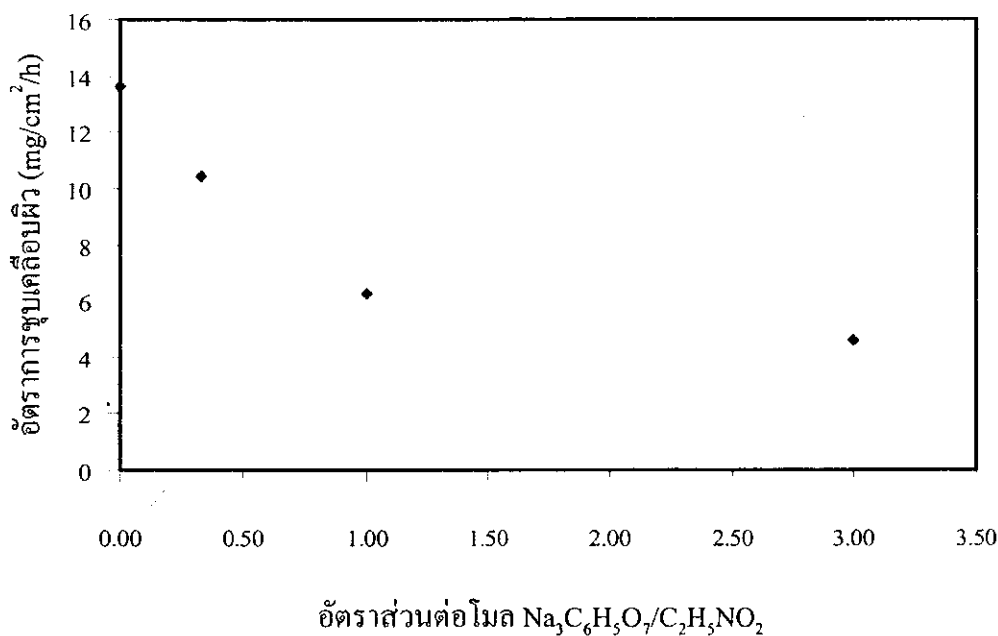
จากการทดลองพบว่าเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโซเดียมไฮโปฟอสไฟท์โมโนไฮ-

เตรดโดยใช้ความเข้มข้นของนิกเกิลซัลเฟตเฮปเตรไฮเตรดคงที่ที่ 0.05 M อัตราการชุบเคลือบผิวเกิดได้สูงสุดเมื่อใช้โซเดียมไฮโปฟอสไฟท์โมโนไฮเตรดเข้มข้น 0.167 M หรืออัตราส่วนต่อโมลระหว่าง $\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-$ เท่ากับ 0.3 ทั้งนี้อาจจะเป็นเพราะว่าสภาวะดังกล่าวน้ำยาชุบมีโลหะไอออนที่อยู่อย่างอิสระและปริมาณอิเล็กตรอนเหมาะสม ส่งผลให้อัตราการชุบเคลือบผิวเกิดได้สูงสุด แต่เมื่อใช้โซเดียมไฮโปฟอสไฟท์โมโนไฮเตรดเข้มข้นมากกว่า 0.167 M หรืออัตราส่วนต่อโมลระหว่าง $\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-$ น้อยกว่า 0.3 อัตราการชุบเคลือบผิวลดลง เนื่องจากน้ำยาชุบไม่เสถียรและโซเดียมไฮโปฟอสไฟท์โมโนไฮเตรดบางส่วนอาจจะถูกออกซิไดส์เกิดเป็นสารประกอบฟอสเฟต ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ 4.2 ส่งผลให้ประสิทธิภาพของระบบลดลง (Brooman, 2000)



ในทางตรงกันข้ามเมื่อใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮโปฟอสไฟท์โมโนไฮเตรดต่ำกว่า 0.167 M หรืออัตราส่วนต่อโมลระหว่าง $\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-$ มากกว่า 0.3 อัตราการชุบเคลือบผิวจะลดลงเช่นเดียวกัน เนื่องจากสภาวะดังกล่าวน้ำยาชุบมีปริมาณอิเล็กตรอนอิสระน้อยเกินไป ปฏิกิริยาการชุบเคลือบผิวจึงเกิดได้น้อยลงด้วย

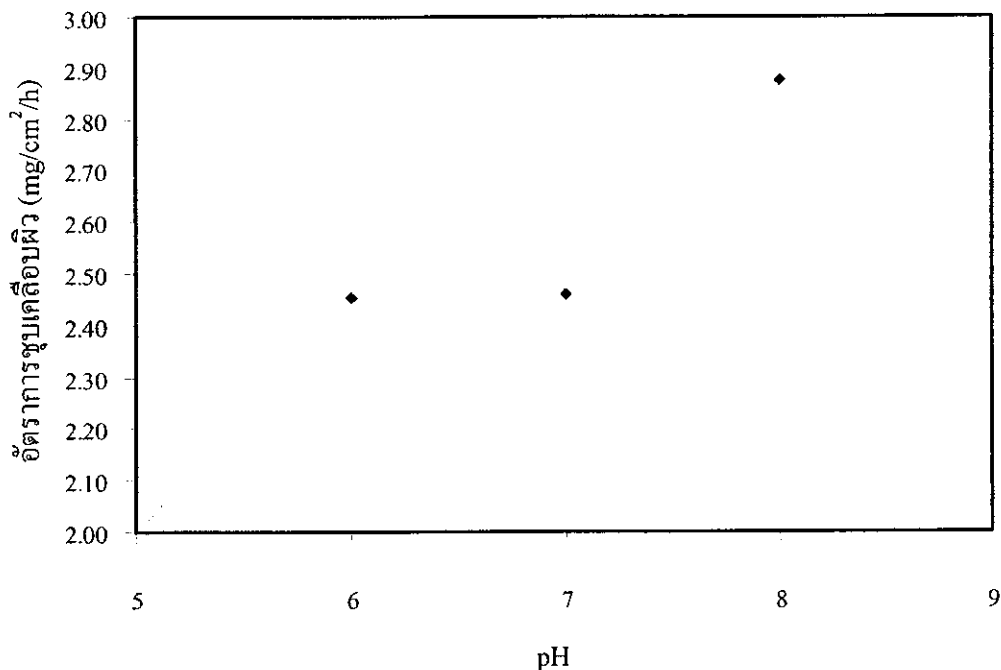
4) อิทธิพลของอัตราส่วนต่อโมลระหว่างไตรโซเดียมซिटเรดไดไฮเตรดกับไกลซีน
($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) (การทดลองที่ 4)



รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการดูดซับเกลือปิวกับอัตราส่วนต่อโมลระหว่าง
 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เมื่อใช้ $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.05 M, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
เข้มข้น 0.167 M และ อุณหภูมิ 80 °C

เมื่อดูดซับเกลือปิวโดยการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนความเข้มข้นระหว่างไตรโซเดียมซिटเรดไดไฮเตรดกับไกลซีนในช่วง 0-3 (ความเข้มข้นของสารเชิงซ้อนที่ใช้แสดงดังตารางที่ 4.1) พบว่าอัตราการดูดซับเกลือปิวจะเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนความเข้มข้นที่ลดลงหรือเมื่อความเข้มข้นของไกลซีนเพิ่มขึ้น ซึ่งในการทดลองครั้งนี้อัตราการดูดซับเกลือปิวสูงสุดมีค่าเท่ากับ 13.64 mg/cm²/h เมื่อใช้ไกลซีนเข้มข้น 0.10 M หรือเมื่อไม่มีการเติมไตรโซเดียมซिटเรดไดไฮเตรดในระบบเลย อย่างไรก็ตามในกรณีของการศึกษาอิทธิพลของ pH ในขั้นต่อไปนั้นจะศึกษาทั้งในระบบที่ประกอบด้วยไตรโซเดียมซिटเรดไดไฮเตรดและไกลซีนเพียงอย่างเดียว และระบบที่ประกอบด้วยทั้งไตรโซเดียมซिटเรดไดไฮเตรดและไกลซีน

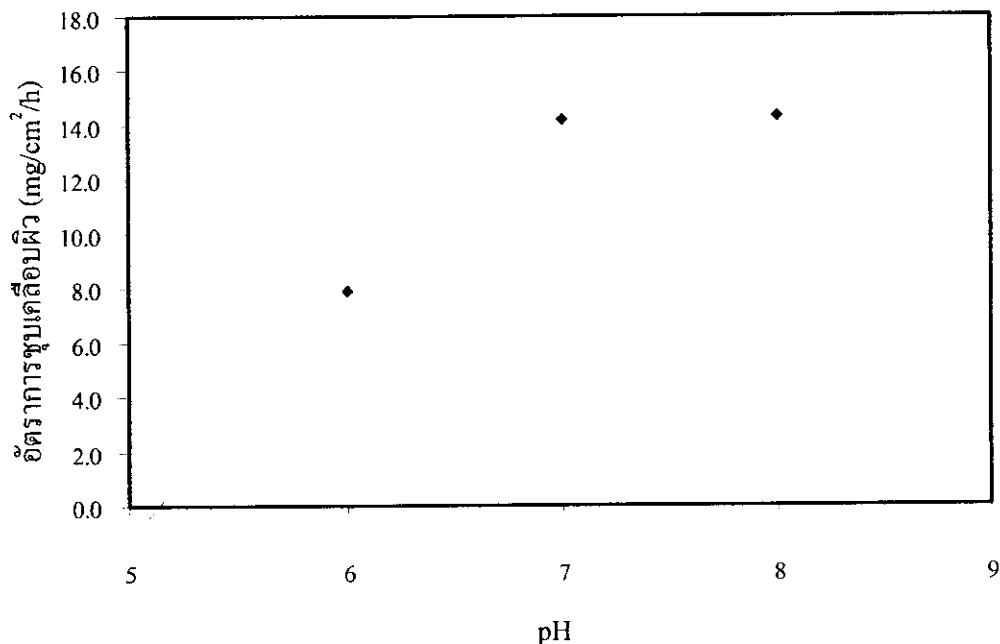
5) อิทธิพลของ pH ในระบบที่ใช้ไตรโซเดียมซีเตรดไดไฮเตรดเข้มข้น 0.1 M เป็นสารประกอบเชิงซ้อน (การทดลองที่ 5)



รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการชุบเคลือบผิวกับ pH เมื่อให้ $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.05 M, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.167 M, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.10 M และอุณหภูมิ 80 °C

เมื่อชุบเคลือบผิวโดยการเปลี่ยนแปลง pH ในช่วง 6-8 พบว่าระบบที่ประกอบด้วยไตรโซเดียมซีเตรดไดไฮเตรด 0.10 M เพียงอย่างเดียวจะให้อัตราการชุบเคลือบผิวสูงสุดที่ pH 8 เท่ากับ 2.88 mg/cm²/h

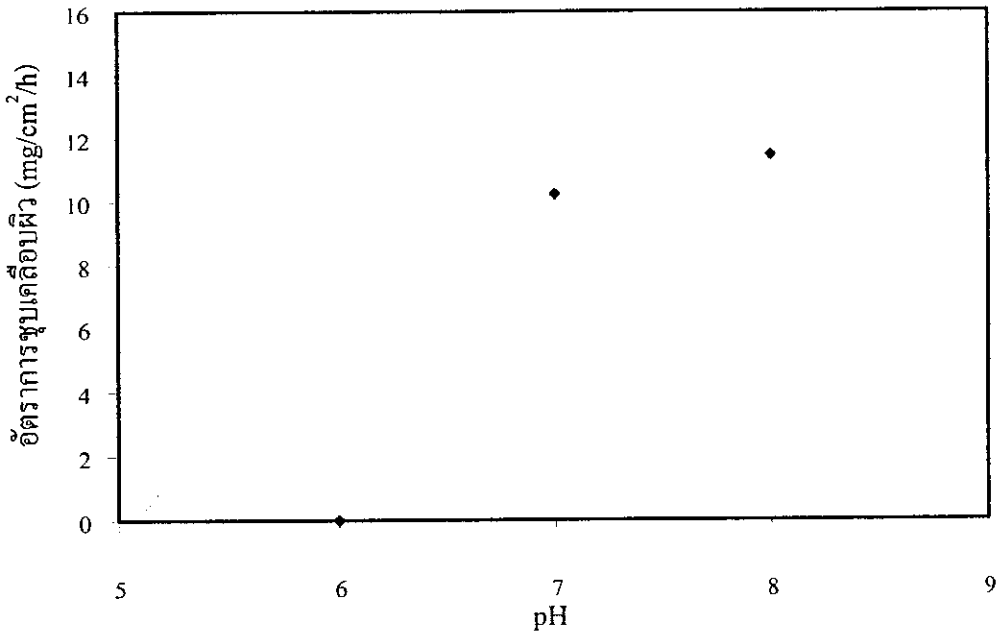
6) อิทธิพลของ pH ในระบบที่ใช้ไกลซีนเข้มข้น 0.1 M เป็นสารประกอบเชิงซ้อน
(การทดลองที่ 6)



รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการชุบเคลือบผิวกับ pH เมื่อให้ $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.05 M, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.167 M, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เข้มข้น 0.10 M และ อุณหภูมิ 80°C

เมื่อชุบเคลือบผิวโดยการเปลี่ยนแปลง pH ในช่วง 6-8 พบว่าระบบที่ประกอบด้วยไกลซีน 0.10 M เพียงอย่างเดียวจะให้อัตราการชุบเคลือบผิวสูงสุดที่ pH 8 เท่ากับ $14.33 \text{ mg/cm}^2/\text{h}$

7) อิทธิพลของ pH ในระบบที่ใช้ไตรโซเดียมซีเตรดไดไฮเตรดเข้มข้น 0.05 M และ โกลซีนเข้มข้น 0.05 M เป็นสารประกอบเชิงซ้อน (การทดลองที่ 7)



รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการดูดซับนิกเกิลกับ pH เมื่อให้ $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.05 M, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.167 M และ อุณหภูมิ 80 °C (pH 6 น้ำยาหยุดตกตะกอน)

เมื่อดูดซับนิกเกิลโดยการเปลี่ยนแปลง pH ในช่วง 6-8 พบว่าระบบที่ประกอบด้วยไตรโซเดียมซีเตรดไดไฮเตรดเข้มข้น 0.05 M และ โกลซีนเข้มข้น 0.05 M จะให้อัตราการดูดซับนิกเกิลสูงสุดที่ pH 8 เท่ากับ 11.44 mg/cm²/h

รูปที่ 4.5-4.7 แสดงผลของ pH ต่ออัตราการดูดซับนิกเกิล จากการทดลองพบว่าเมื่อ pH ของระบบเพิ่มขึ้น อัตราการดูดซับนิกเกิลจะสูงขึ้นด้วย เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในน้ำยาสูบที่ใช้ดูดซับที่สถานะหนึ่งๆ จากสัมพรรคภาพ (affinity) ของสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะในสถานะไอออนในรูปของค่าคงที่สมดุล (equilibrium constant หรือ stability constant, K_{MC}) จะได้ความสัมพันธ์ดังต่อไปนี้



$$K_{MC} = \frac{[MC]}{[M][C]}$$

$$[M] = \frac{[MC]}{K_{MC}[C]} \quad (4.4)$$

เมื่อ M คือ โลหะในสภาวะไอออน

C คือ สารประกอบเชิงซ้อน

MC คือ สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะไอออนกับสารประกอบเชิงซ้อนที่ใช้

เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ในรูปแบบเกี่ยวกับการพิจารณาค่า pH จะ ได้

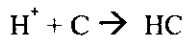
$$-\log[M] = \log K_{MC} - \log\left(\frac{[MC]}{[C]}\right)$$

นั่นคือ

$$pM = \text{constant} + \log\left(\frac{[C]}{[MC]}\right) \quad (4.5)$$

เนื่องจากระหว่างเกิดปฏิกิริยาการจับเคลือบผิว สารประกอบเชิงซ้อนจะทำปฏิกิริยากับ

ไฮโดรเจนในสภาวะไอออนด้วยดังนี้



$$K_{HC} = \left(\frac{[HC]}{[H^+][C]}\right)$$

$$[C] = \left(\frac{[HC]}{K_{HC}[H^+]}\right) \quad (4.6)$$

เมื่อแทนค่าสมการที่ (4.5) ในสมการที่ (4.4) จะ ได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$pM = \text{constant} + \log\left(\frac{[HC]}{[MC]}\right) + pH \quad (4.7)$$

เมื่อพิจารณาสมการที่ (4.7) พบว่าที่สภาวะหนึ่งๆ เมื่อ pH เพิ่มขึ้น pM ก็จะเพิ่มขึ้นหรือ

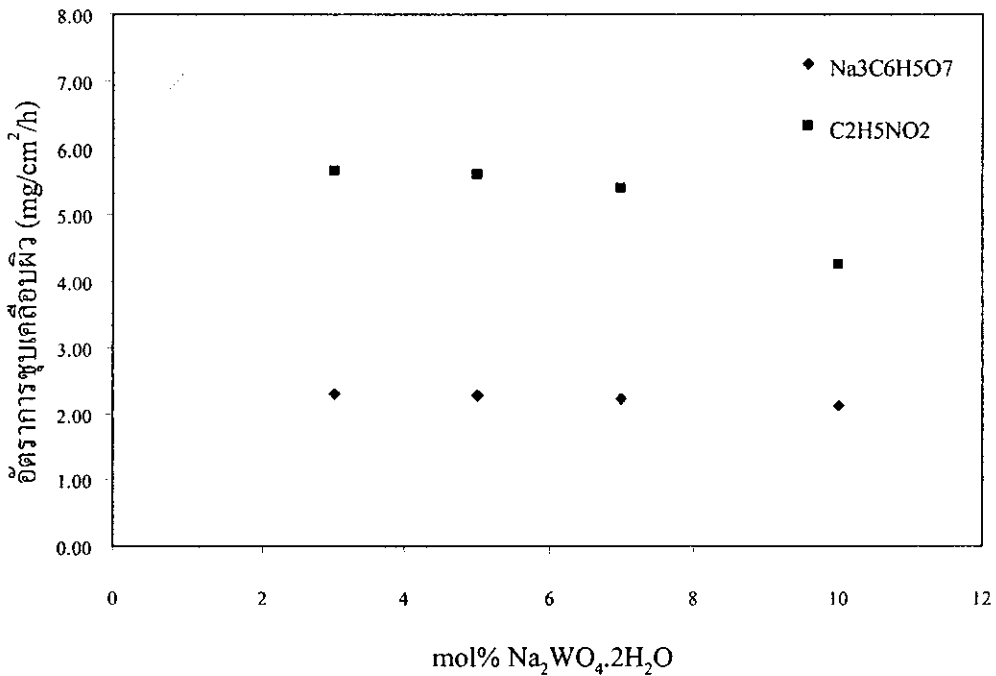
โลหะในสภาวะไอออนมีความเข้มข้นลดลง

นั่นคือโลหะในสภาวะไอออนสามารถเกิดเป็น

สารประกอบเชิงซ้อนได้เพิ่มขึ้นทำให้น้ำยาชุบเสถียรและสามารถใช้งานได้ดีที่ pH สูงๆ โดยไม่เกิดการตกตะกอน (Das *et al.*, 1996, Abner *et al.*, 1998) การเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนได้เพิ่มขึ้นนี้อาจจะทำให้โลหะซึ่งอยู่ในรูปสารประกอบเชิงซ้อนถูกรีดิวซ์ร่วมกับโลหะในสถานะไอออนที่อยู่อย่างอิสระได้เพิ่มขึ้น เนื่องจากโซเดียมไฮโปฟอสไฟท์โมโนไฮเดรตสามารถให้อิเล็กตรอนได้มากขึ้น โดยเกิดการรีดิวซ์บริเวณลิแกนด์ที่เป็นน้ำที่มีพันธะไม่แข็งแรง ทำให้เกิดเป็นโลหะในสถานะของแข็งได้เพิ่มขึ้น ส่งผลให้อัตราการชุบเคลือบผิวสูงขึ้น

8) อิทธิพลของความเข้มข้นของโซเดียมทังสเตตไดไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

(การทดลองที่ 8 และ 9)



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการชุบเคลือบผิวกับความเข้มข้นของ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เมื่อใช้

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.05 M, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.167 M, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

เข้มข้น 0.10 M หรือ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เข้มข้น 0.10 M, pH 7 และอุณหภูมิ 80 °C

เมื่อชุบเคลือบผิวโลหะผสมนิกเกิล-ทังสแตน-ฟอสฟอรัส โดยใช้ไตรโซเดียมซิติเรตไดไฮเดรตและไกลซีนเข้มข้น 0.10 M เป็นสารประกอบเชิงซ้อนและความเข้มข้นของโซเดียมทังสเตตไดไฮเดรตในช่วง 3-10 mol% ในน้ำยาชุบ พบว่าเมื่อความเข้มข้นของโซเดียมทังสเตตไดไฮเดรตเพิ่มขึ้น อัตราการชุบเคลือบผิวมีแนวโน้มลดลง

จากการทดลองพบว่าเมื่อความเข้มข้นของโซเดียมทังสเตดไดไฮดรตเพิ่มสูงขึ้น อัตราการชุบเคลือบผิวลดลง โดยพบว่าเมื่อใช้โครโซเดียมซเตรดไดไฮเตรดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน อัตราการชุบเคลือบผิวลดลงเพียงเล็กน้อย แต่เมื่อใช้ไกลซีนเป็นสารประกอบเชิงซ้อน อัตราการชุบเคลือบผิวลดลงอย่างชัดเจน ซึ่งอาจจะเนื่องจากไอออน WO_4^{2-} เกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนส่งผลให้อัตราการชุบเคลือบผิวลดลงและปริมาณโซเดียมไฮโปฟอสไฟท์โมโนไฮเตรดไม่เหมาะสมทำให้อัตราการชุบเคลือบผิวลดลง

อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาอิทธิพลของสารประกอบเชิงซ้อน อัตราการชุบเคลือบผิวของโลหะผสมนิกเกิล-ทังสเตน-ฟอสฟอรัส ในน้ำยาชุบที่ประกอบด้วยไกลซีนมีค่าสูงกว่าหรือปฏิกิริยาเกิดได้ดีกว่ากรณีที่ใช้โครโซเดียมซเตรดไดไฮเตรดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ซึ่งอาจจะเนื่องจากโครโซเดียมซเตรดไดไฮเตรดสามารถฟอร์มเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออน WO_4^{2-} ได้ดีกว่าไกลซีน ส่งผลให้อัตราการชุบเคลือบผิวในสถานะที่ใช้ไกลซีนเป็นสารประกอบเชิงซ้อนสูงกว่า

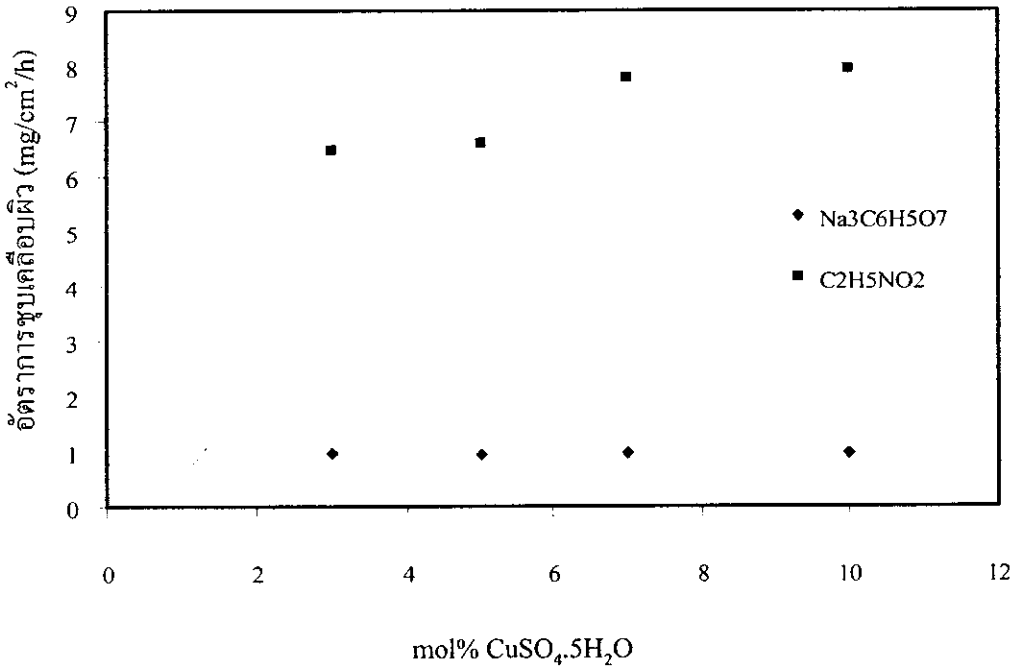
9) อิทธิพลของความเข้มข้นของโซเดียมโมลิบเดดไดไฮเตรด ($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$)

(การทดลองที่ 10 และ 11)

เมื่อชุบเคลือบผิวโลหะผสมนิกเกิล-โมลิบดินัม-ฟอสฟอรัส โดยใช้โครโซเดียมซเตรดไดไฮเตรดและไกลซีนเข้มข้น 0.10 M เป็นสารประกอบเชิงซ้อน พบว่าทุกๆ เจ็อนไซหรือทุกความเข้มข้นของโซเดียมโมลิบเดดไดไฮเตรด ไม่เกิดกระบวนการชุบเคลือบผิวบนผิวรองรับเหล็กกล้าคาร์บอนต่ำ ซึ่งต่างจากกรณีของโซเดียมทังสเตดไดไฮเตรด ทั้งนี้อาจจะเนื่องจากผิวของเหล็กกล้าคาร์บอนต่ำถูกดูดซับด้วยไอออน MoO_4^{2-} มากเกินไป ส่งผลให้การเคลือบผิวเกิดได้ช้ามากหรือไม่เกิดเลย (Guojin *et al.*, 2002)

10) อิทธิพลของความเข้มข้นของคอปเปอร์ซัลเฟตเพนตะไฮเดรต ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

(การทดลองที่ 12 และ 13)



รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการดูดซับผิวกับความเข้มข้นของ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ เมื่อใช้ $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.05 M, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.167 M, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.10 M หรือ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เข้มข้น 0.10 M, pH 7 และ อุณหภูมิ 80 °C

เมื่อดูดซับผิวโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส โดยใช้ไตรโซเดียมซัลเฟตไดไฮเดรตและไกลซีนเข้มข้น 0.10 M เป็นสารประกอบเชิงซ้อนและความเข้มข้นของคอปเปอร์ซัลเฟตเพนตะไฮเดรตในช่วง 3-10 mol% ในน้ำยา พบว่าเมื่อความเข้มข้นของคอปเปอร์ซัลเฟตเพนตะไฮเดรตเพิ่มขึ้น อัตราการดูดซับผิวมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น

จากการทดลองพบว่าเมื่อความเข้มข้นของคอปเปอร์ซัลเฟตเพนตะไฮเดรตเพิ่มสูงขึ้น อัตราการดูดซับผิวจะเพิ่มขึ้น โดยพบว่าเมื่อใช้ไตรโซเดียมซัลเฟตไดไฮเดรตเป็นสารประกอบเชิงซ้อน อัตราการดูดซับผิวเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยหรือคงที่ทุกช่วงความเข้มข้นของคอปเปอร์ซัลเฟตเพนตะไฮเดรต แต่เมื่อใช้ไกลซีนเป็นสารประกอบเชิงซ้อน อัตราการดูดซับผิวเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน

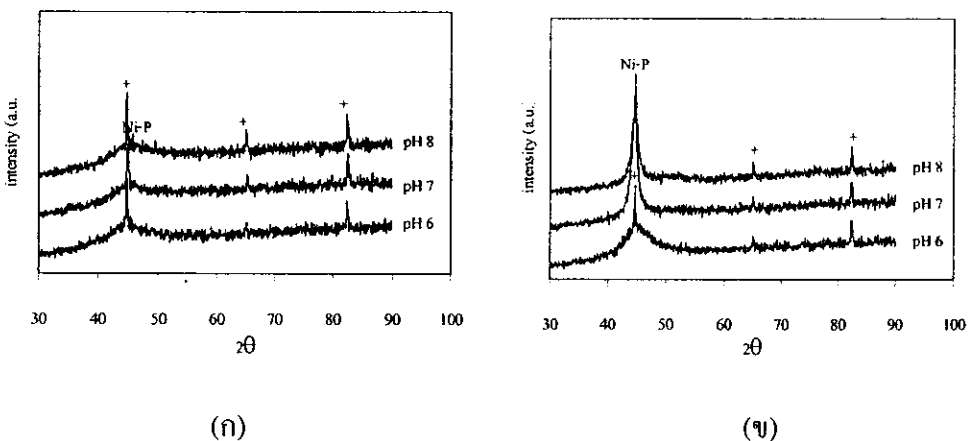
4.2 การศึกษาเฟสและองค์ประกอบของผิวเคลือบ

เนื่องจากเฟสหรือโครงสร้างและองค์ประกอบของผิวเคลือบที่เตรียมได้ส่งผลโดยตรงต่อความต้านทานการกัดกร่อน ดังนั้นในหัวข้อนี้จึงทำการศึกษาเฟสหรือโครงสร้างและธาตุที่เป็นองค์ประกอบของผิวเคลือบ ดังนี้

4.2.1 ผิวเคลือบโลหะผสม Ni-P

การทดลองที่จะกล่าวต่อไปนี้เป็นการศึกษาอิทธิพลของชนิดของสารประกอบเชิงซ้อนและ pH ที่มีผลต่อรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ลักษณะรูปร่างและขนาดเกรนของผิวเคลือบ รวมถึงองค์ประกอบของผิวเคลือบที่เตรียมจากน้ำยาชุบเคลือบผิวที่ประกอบด้วยนิกเกิลซัลเฟต-เฮปตะไฮเดรต เข้มข้น 0.05 M โซเดียมไฮโปฟอสไฟท์โมโนไฮเดรต เข้มข้น 0.167 M ไตรโซเดียมซิเตรดไดไฮเดรต เข้มข้น 0.1 M หรือ โกลซีน เข้มข้น 0.1 M, pH 6-8 และอุณหภูมิ 80 °C และผิวเคลือบที่นำมาศึกษาจะมีน้ำหนักผิวเคลือบประมาณ 60 มิลลิกรัม หรือความหนาประมาณ 10 ไมโครเมตร

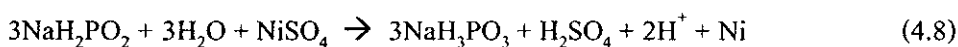
1) อิทธิพลของ pH เมื่อใช้ ไตรโซเดียมซิเตรดไดไฮเดรตและโกลซีนเข้มข้น 0.1 M เป็นสารประกอบเชิงซ้อน



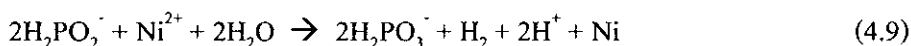
รูปที่ 4.10 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผิวเคลือบโลหะผสม Ni-P จากน้ำยาชุบที่ประกอบด้วยสารประกอบเชิงซ้อน (ก) $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ (ข) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เมื่อชุบเคลือบที่ pH 6, 7 และ 8 ตามลำดับ (+ : พีคหลักกล้าคาร์บอน)

จากการศึกษาอิทธิพลของ pH ที่มีผลต่อโครงสร้างของผิวเคลือบ โลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส ที่เตรียมได้จากน้ำยาชุบเคลือบที่ใช้ไตรโซเดียมซิติเรต ไดไฮเตรดและไกลซีนเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.10

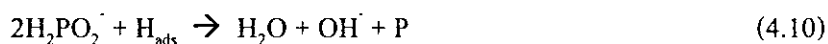
เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.10 พบพีกที่มีลักษณะกว้างที่มุม 2θ ระหว่าง 40-50 องศา ซึ่งบ่งชี้ว่าเป็นตำแหน่งของ โลหะนิกเกิลที่มีโครงสร้างลูกบาศก์แบบเฟซเซ็นเตอร์ (face-centered cubic, fcc) แสดงว่าผิวเคลือบที่เกิดจากน้ำยาชุบเคลือบผิวดังกล่าวเป็นผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส ในทุกๆ เงื่อนไข โดยผิวเคลือบโลหะผสมดังกล่าวอาจจะเกิดผ่านกลไกต่างๆ ดังต่อไปนี้



หรือสามารถเขียนในรูปแบบใหม่ดังนี้



และปฏิกิริยาข้างเคียง



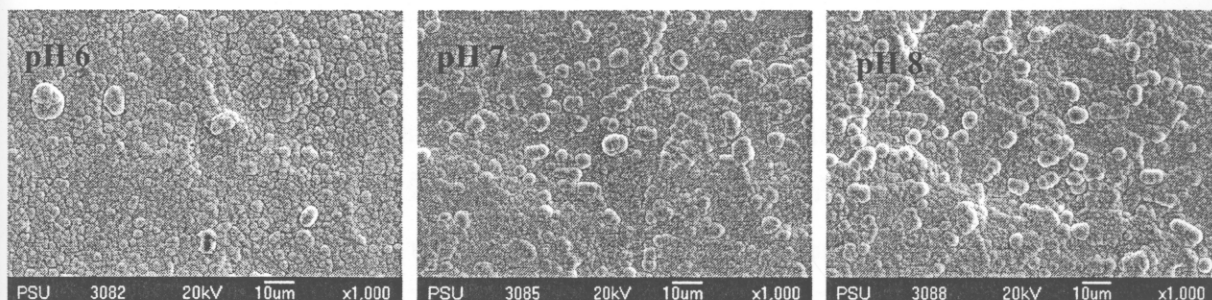
เนื่องจากปฏิกิริยาทั้งหมดเกิดขึ้นพร้อมๆ กัน ดังนั้นผิวเคลือบที่เกิดขึ้นจึงเป็นผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส โดยปริมาณนิกเกิล (Ni) และฟอสฟอรัส (P) ที่เป็นองค์ประกอบในผิวเคลือบจะขึ้นกับองค์ประกอบของน้ำยาชุบ pH และอุณหภูมิของระบบ ซึ่งเมื่อพิจารณาปฏิกิริยาที่ (4.8) - (4.11) ภายใต้งื่อนไขต่างๆ ไป พบว่าปฏิกิริยาที่ (4.10) และ (4.11) จะเกิดขึ้นช้ากว่าปฏิกิริยาที่ (4.8) และ (4.9) มาก ดังนั้นปริมาณฟอสฟอรัสในผิวเคลือบจะเพิ่มขึ้นเมื่อ pH ของน้ำยาชุบลดลง และปริมาณของนิกเกิลและฟอสฟอรัสในผิวเคลือบจากน้ำยาชุบทั้งหมดแสดงดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบของผิวเคลือบที่ศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในรูปแบบที่ 4.10

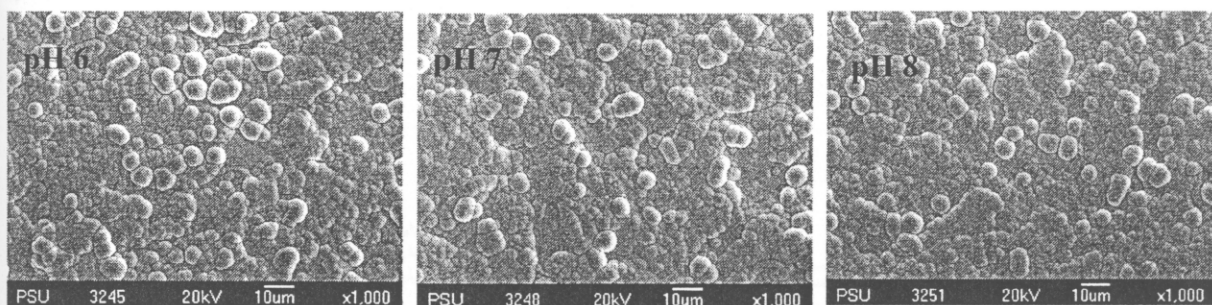
สารประกอบเชิงซ้อน	pH	องค์ประกอบผิวเคลือบ (wt%)	
		Ni	P
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6	93.27	6.73
	7	93.30	6.70
	8	93.38	6.62
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	6	96.52	3.48
	7	98.29	1.71
	8	98.30	1.70

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากรูปที่ 4.10 พบว่าฟีกของผิวเคลือบที่เตรียมได้จากกรณีที่ใช้ไตรโซเดียมซिटเรดไดไฮเตรดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนมีลักษณะฟีกที่กว้างกว่าฟีกของผิวเคลือบที่เตรียมได้จากการใช้ไกลซีนเป็นสารประกอบเชิงซ้อน นั่นคือผิวเคลือบในรูปแบบที่ 4.10 (ก) หรือผิวเคลือบที่ได้จากน้ำยาชุบที่ใช้ไตรโซเดียมซिटเรดไดไฮเตรดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนจะมีโครงสร้างที่ใกล้เคียงกับโครงสร้างออสฐานหรือมีขนาดผลึกเล็กกว่าผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส ที่เตรียมได้จากน้ำยาชุบที่ใช้ไกลซีนเป็นสารประกอบเชิงซ้อน (รูปที่ 4.10 (ข)) ซึ่งข้อมูลดังกล่าวนี้สอดคล้องกับข้อมูลที่ได้จากการศึกษาของ Kumar และคณะ (Kumar *et al.*, 1996) ซึ่งพบว่าผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส ที่มีปริมาณฟอสฟอรัสเป็นองค์ประกอบประมาณ 7 หรือมากกว่า 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะมีลักษณะของเฟสที่เป็นออสฐาน

รูปที่ 4.11 แสดงลักษณะทางสัณฐานของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าลักษณะเกรนจะเป็นก้อนกลม (spherically nodular structure) และขนาดเกรนของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส จากน้ำยาชุบที่ใช้ไตรโซเดียมซिटเรดไดไฮเตรดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน (รูปที่ 4.11 (ก)) มีขนาดเล็กกว่าขนาดเกรนที่สังเกตได้จากผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส ที่เตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ไกลซีนเป็นสารประกอบเชิงซ้อน (รูปที่ 4.11 (ข)) ซึ่งข้อมูลดังกล่าวสอดคล้องกับข้อมูลที่ได้จากการศึกษารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.11 แสดงลักษณะทางสัณฐานของผิวเคลือบโลหะผสม Ni-P ที่เตรียมได้จากน้ำยาชุบที่มีสารประกอบเชิงซ้อนต่างกันและ pH ต่างกัน (ก) $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ (ข) $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2$

จากการศึกษาพบว่าขนาดเกรนจะเล็กลงเมื่อปริมาณฟอสฟอรัสในผิวเคลือบเพิ่มขึ้น

เนื่องจากโลหะนิกเกิลและฟอสฟอรัสมีรัศมีไอออนที่แตกต่างกัน กล่าวคือ นิกเกิลมีขนาดรัศมีไอออนเท่ากับ 1.62 อังสตรอม และฟอสฟอรัสมีขนาดของรัศมีไอออนเท่ากับ 1.23 อังสตรอม ดังนั้นเมื่อฟอสฟอรัสเข้าแทนที่ตำแหน่งของนิกเกิลในโครงสร้างผลึกแบบ fcc ได้มากขึ้น โครงสร้างของโลหะนิกเกิลจะเกิดการบิดเบี้ยวหรือถูกทำลายมากขึ้น นั่นคือโครงสร้างจะถูกยับยั้งการโต ส่งผลให้ผิวเคลือบที่มีปริมาณฟอสฟอรัสสูงมีขนาดเกรนที่เล็กลง

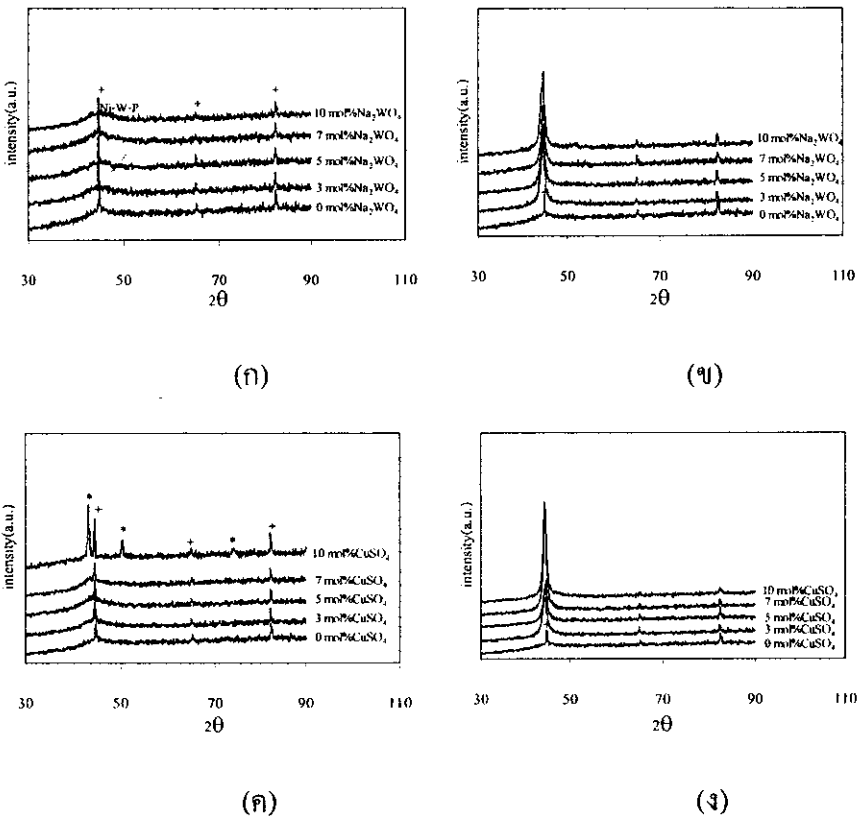
4.2.2 ผิวเคลือบโลหะผสม Ni-W-P และ Ni-Cu-P

การทดลองที่จะกล่าวต่อไปนี้เป็นการศึกษาอิทธิพลของโซเดียมทังสเตดไดไฮดรด์ และคอปเปอร์ซัลเฟตเพนตะไฮดรด์ในน้ำยาชุบเคลือบผิวที่ประกอบด้วยนิกเกิลซัลเฟตเฮปตะไฮดรด์เข้มข้น 0.05 M โซเดียมไฮโปฟอสไฟท์โมโนไฮดรด์เข้มข้น 0.167 M ไตรโซเดียมซिटเรดไดไฮดรด์เข้มข้น 0.1 M หรือ ไกลซีนเข้มข้น 0.1 M อุณหภูมิ 80 °C และ pH 7 และผิวเคลือบที่นำมาศึกษาจะมีน้ำหนักผิวเคลือบประมาณ 60 มิลลิกรัม หรือความหนาประมาณ 10 ไมโครเมตร เช่นเดียวกับกรณีของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส สำหรับการศึกษาในหัวข้อนี้จะเลือกศึกษาที่ pH 7 เท่านั้น เนื่องจากที่ pH 6 อัตราการชุบเคลือบผิวเกิดขึ้นช้าและ pH 8 อัตราการชุบ

เคลือบผิวเกิดขึ้นเร็วจนเกินไป อีกทั้งการชุบเคลือบผิวในสถานะที่เป็นกลางหรือ pH ประมาณ 7 นี้ ยังมีการศึกษากันไม่มากนัก

จากการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของ โซเดียมทั้งสเตดไดไฮเตรดและคอปเปอร์ซัลเฟตเพนตะไฮเตรดที่มีผลต่อ โครงสร้างของผิวเคลือบ โลหะผสมนิกเกิล-ทังสเทน-ฟอสฟอรัส และ นิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส ตามลำดับ ที่เตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ไตรโซเดียมซิติเรดไดไฮเตรดและไกลซีนเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่

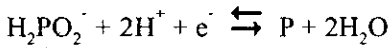
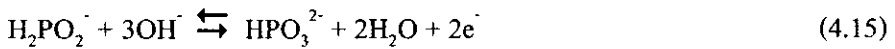
4.12



รูปที่ 4.12 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผิวเคลือบโลหะผสม Ni-W-P จากน้ำยาชุบที่ใช้ (ก) $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ (ข) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อนและผิวเคลือบโลหะผสม Ni-Cu-P จากน้ำยาชุบที่ใช้ (ค) $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ (ง) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อน (+ : Fe และ * : เฟส $\text{Cu}_{3.8}\text{Ni}$)

การเข้าเคลือบของโลหะแต่ละชนิดในรูปของโลหะผสมนั้นเชื่อว่าจะเกิดผ่านสารตั้งต้นที่อยู่ในรูปของสารประกอบเชิงซ้อนของนิกเกิล ทังสเทนและทองแดง ตามลำดับ โดยกระบวนการเคลือบของโลหะผสมจะเริ่มจากโลหะนิกเกิลซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของผิวเคลือบโลหะผสมเกิด

การกระตุ้นตัวเองทำให้เกิดการเคลือบผิวขึ้นบนเหล็กกล้าคาร์บอนต่ำ หลังจากนั้นธาตุที่เป็นโลหะเจือตัวที่สองและสามจะถูกรีดิวส์เกิดเป็นผิวเคลือบของโลหะผสมตามที่ต้องการ กรณีของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทังสเทน-ฟอสฟอรัส และ นิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส จะเกิดผ่านกลไกหลักๆ ดังต่อไปนี้



พิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทังสเทน-ฟอสฟอรัส และ นิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส ซึ่งเตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ไตรโซเดียมซิติเรดไดไฮเตรดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ดังแสดงในรูปที่ 4.12 (ก) และ (ค) พบว่าพีคของผิวเคลือบดังกล่าวเป็นพีคที่มีความกว้างและปรากฏที่มุม 2θ ประมาณ 40-46 องศา แสดงว่าผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทังสเทน-ฟอสฟอรัส และ นิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส มีโครงสร้างใกล้เคียงโครงสร้างออสตราบานหรือมีเกรนขนาดเล็ก ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผิวเคลือบทั้งหมดสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของโลหะนิกเกิลที่มีโครงสร้างแบบ fcc ยกเว้นกรณีผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส ที่มีการเจือด้วยคอปเปอร์ซัลเฟตเพนตะไฮเตรด เข้มข้น 10 mol% ในน้ำยาชุบให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่แตกต่างไปจากกรณีอื่นๆ เนื่องจากพีคที่เกิดขึ้นเป็นพีคของเฟส Cu_3Ni แทนที่จะเป็นพีคของเฟสนิกเกิล ซึ่งการปรากฏของพีคดังกล่าวนี้จะเกิดขึ้นเมื่อผิวเคลือบมีปริมาณของทองแดงเป็นองค์ประกอบมากกว่า 66 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (Ashassi-sorkhabi *et al.*, 2002) และที่สภาวะการชุบเคลือบผิวดังกล่าวในการทดลองครั้งนี้พบว่าผิวเคลือบมีทองแดงเป็นองค์ประกอบในผิวเคลือบสูงถึง 78.47 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ดังแสดงในตารางที่ 4.3

ในขณะที่รูปแบบการเลี้ยวเบนของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทังสเทน-ฟอสฟอรัส และ นิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส ซึ่งเตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ไกลซีนเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ดังแสดงในรูปที่ 4.12 (ข) และ (ง) พบว่าพีคของผิวเคลือบที่เกิดขึ้นเป็นพีคที่แหลมกว่าพีคของผิวเคลือบโลหะผสมที่เตรียมจากน้ำยาชุบซึ่งใช้ไตรโซเดียมซิติเรดไดไฮเตรดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ดังนั้นผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทังสเทน-ฟอสฟอรัส และ นิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส ที่เตรียมจาก

จากเงื่อนไขดังกล่าวนี้มีความเป็นผลึกมากกว่าหรือขนาดเกรนโตกว่ากรณีแรก และเมื่อคำนวณขนาดของผลึกจากความสัมพันธ์ของ Scherrer ได้ผลการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4.3

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad 4.16$$

เมื่อ D คือ ขนาดของผลึกเฉลี่ย (นาโนเมตร)

k คือ ค่าคงที่ (เท่ากับ 0.90 หรือ 1.0)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีตกกระทบ (0.15406 นาโนเมตร)

β คือ ค่าความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของพีคที่มีความเข้มสูงสุด (เรเดียน)

θ คือ มุมของแบรกก์

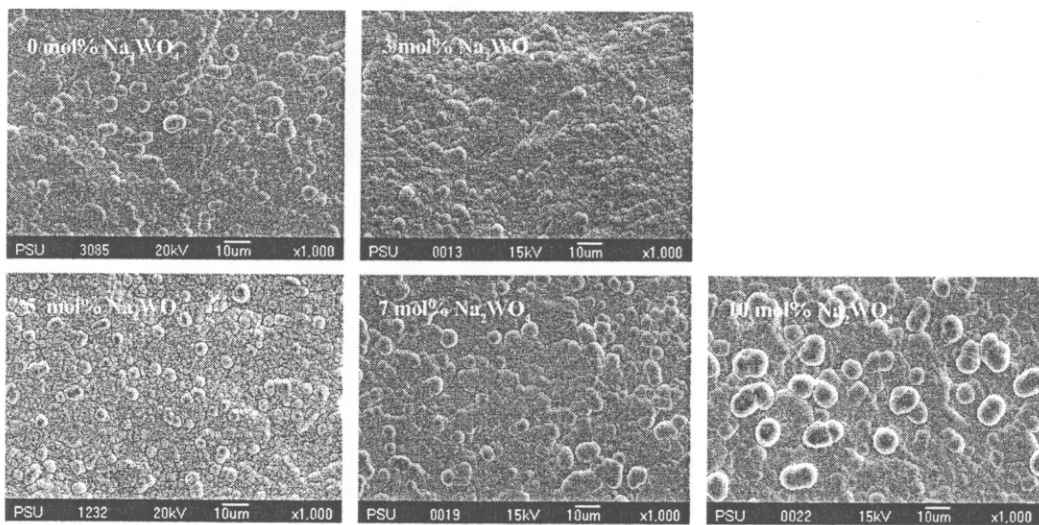
ตารางที่ 4.3 องค์ประกอบของธาตุในผิวเคลือบเมื่อชุบเคลือบผิวจากน้ำยาชุบซึ่งใช้

$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อนเมื่อเปลี่ยนแปลง

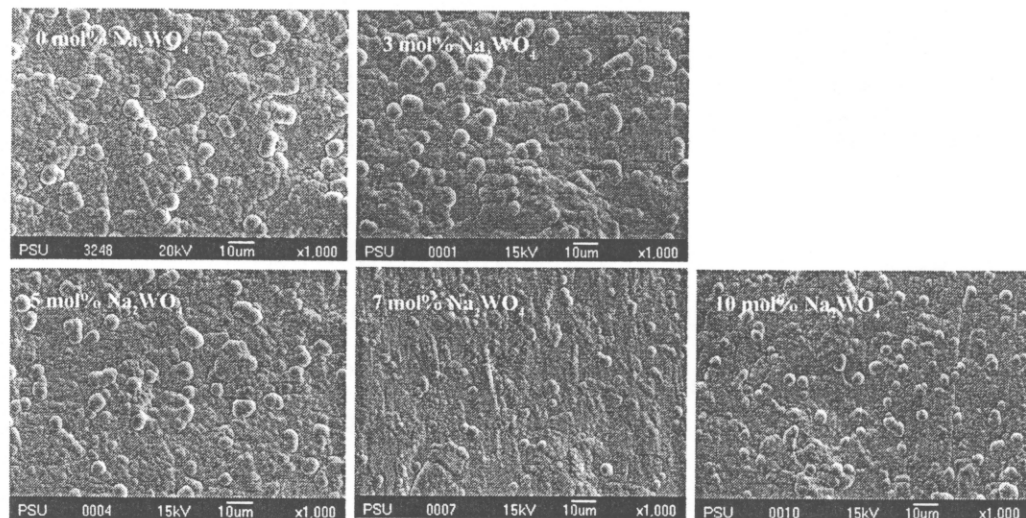
ความเข้มข้นของ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

สารประกอบ เชิงซ้อน	ความเข้มข้นของสารเจือ (mol%)		องค์ประกอบของธาตุในผิวเคลือบ (wt%)				ขนาดผลึก (nm)
	Na_2WO_4	CuSO_4	Ni	P	W	Cu	
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0		93.31	6.69	-	-	-
	3		90.47	8.78	0.75	-	-
	5		89.90	9.04	1.06	-	-
	7		90.34	8.17	1.49	-	-
	10		89.41	8.25	2.35	-	-
		3	81.93	7.48	-	10.59	-
		5	71.92	6.47	-	21.61	-
		7	71.34	6.05	-	22.61	-
		10	20.00	1.53	-	78.47	-
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	0		98.29	1.71	-	-
3			95.36	2.39	2.25	-	48.46
5			94.88	2.25	2.87	-	32.31
7			94.31	2.24	3.45	-	32.31
10			93.37	2.12	4.51	-	48.46
		3	91.98	2.27	-	5.75	48.47
		5	90.63	3.39	-	5.49	38.76
		7	87.93	4.08	-	8.00	38.77
		10	82.72	2.50	-	14.78	21.51

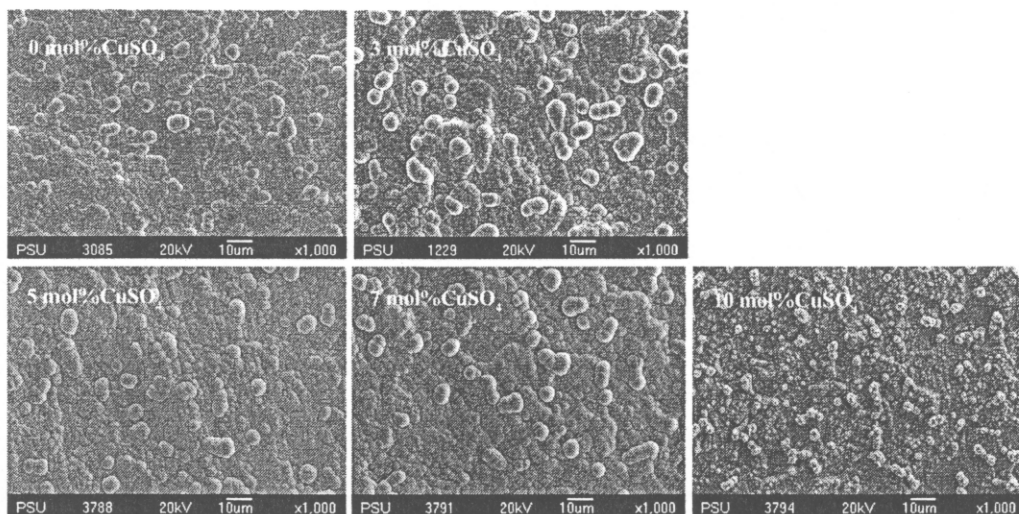
จากการศึกษาในครั้งนี้จะเห็นได้ว่าผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทังสเตน-ฟอสฟอรัส และ นิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส ซึ่งเตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ไกลซีนเป็นสารประกอบเชิงซ้อนมีขนาด ผลึกเล็กลงเมื่อความเข้มข้นของโซเดียมทังสเตดไดไฮดรอกไซด์และคอปเปอร์ซัลเฟตเพนตะไฮดรอกไซด์ เพิ่มขึ้น ยกเว้นเงื่อนไขที่ใช้โซเดียมทังสเตดไดไฮดรอกไซด์เข้มข้น 10 mol% ขนาดของผลึกจะโตขึ้น ทั้งนี้อาจจะเป็นผลเนื่องมาจากปริมาณของทังสเตนที่มากเกินไปเกิดการรวมตัวกันที่ขอบเกรนและการรวมตัวกันของทังสเตนนี้ทำให้เกรนโตขึ้นแบบผิดปกติ



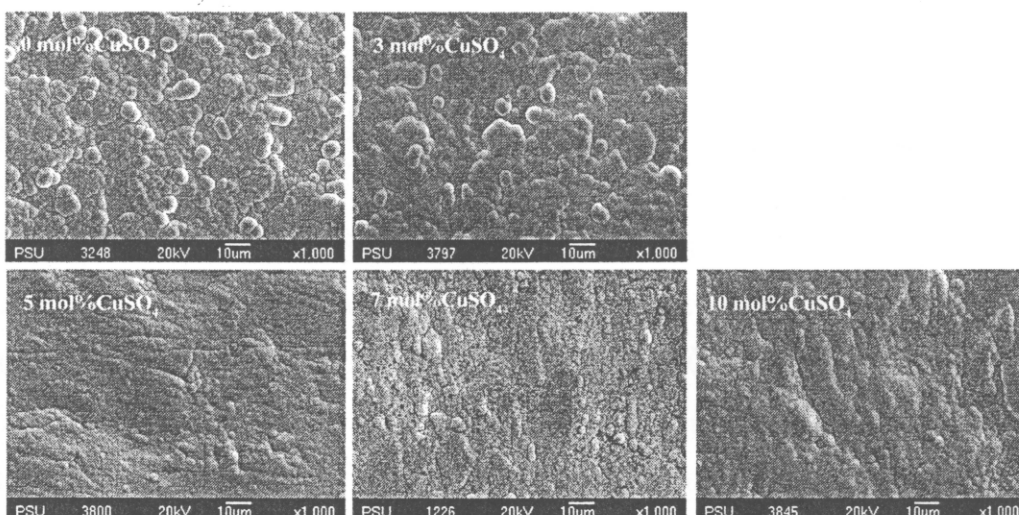
(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

รูปที่ 4.13 แสดงลักษณะทางสัณฐานของผิวเคลือบโลหะผสม Ni-W-P จากน้ำยาชุบที่ใช้ (ก) $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ (ข) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อนและผิวเคลือบโลหะผสม Ni-Cu-P จากน้ำยาชุบที่ใช้ (ค) $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ (ง) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อน

รูปที่ 4.13 แสดงลักษณะทางสัณฐานของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทังสเตน-ฟอสฟอรัส และ นิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส พบว่าผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทังสเตน-ฟอสฟอรัส ซึ่งเตรียมจากน้ำยาชุบเคลือบที่ใช้ไตรโซเดียมซีเตรดไดไฮเตรดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน และเจือด้วยโซเดียมทังสเตดไดไฮเตรดเข้มข้น 3-10 mol% ในน้ำยาชุบ มีลักษณะเกรนเป็นก้อนกลมๆ (nodular) ที่มีขนาดเล็กกว่าและแน่นกว่าเกรนของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส ยกเว้นเมื่อเจือด้วย

โซเดียมทั้งสเตดโคไฮเดรตเข้มข้น 10 mol% ในน้ำยาชุบ ขนาดของเกรนจะโตขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.13 (ก) ซึ่งการโตขึ้นของเกรนดังกล่าวนี้ อาจจะเป็นผลเนื่องมาจากการรวมตัวกันของทั้งสเตนดังที่กล่าวมาแล้วก่อนหน้านี้ ส่วนผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส ซึ่งเตรียมจากน้ำยาชุบเคลือบที่ใช้ไตรโซเดียมซิติเรดโคไฮเดรตเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ผิวเคลือบมีลักษณะเป็นก้อนกลมเช่นกันและขนาดเกรนจะใกล้เคียงกับขนาดเกรนของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส ทุกๆ เงื่อนไข แต่ผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส ที่เจือด้วยคอปเปอร์ซัลเฟตเพนตะไฮเดรตเข้มข้น 10 mol% ในน้ำยาชุบ ขนาดเกรนจะเล็กลงและผิวเคลือบหยาบกว่าผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส ดังแสดงในรูปที่ 4.13 (ข)

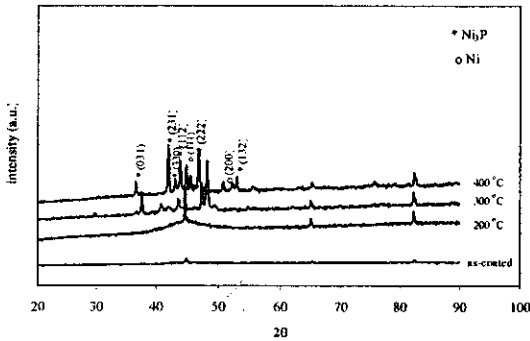
ผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทั้งสเตน-ฟอสฟอรัส ซึ่งเตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ไกลซีนเป็นสารประกอบเชิงซ้อนและเจือด้วยโซเดียมทั้งสเตดโคไฮเดรตเข้มข้น 3-10 mol% ในน้ำยาชุบนั้น เกรนของผิวเคลือบมีลักษณะเป็นก้อนกลมและขนาดเล็กลงเมื่อความเข้มข้นของโซเดียมทั้งสเตดโคไฮเดรตเพิ่มขึ้น ยกเว้นเมื่อเจือด้วยโซเดียมทั้งสเตดโคไฮเดรตเข้มข้น 10 mol% ในน้ำยาชุบ ขนาดของเกรนจะโตขึ้นอีกครั้ง ดังแสดงในรูปที่ 4.13 (ค) เช่นเดียวกับกรณีของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทั้งสเตน-ฟอสฟอรัสซึ่งเตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ไตรโซเดียมซิติเรดโคไฮเดรตเป็นสารประกอบเชิงซ้อน นอกจากนี้ผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทั้งสเตน-ฟอสฟอรัส จะมีผิวที่เรียบและแน่นกว่าผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส ส่วนผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส ซึ่งเตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ไกลซีนเป็นสารประกอบเชิงซ้อนนั้นมีลักษณะของเกรนเป็นก้อนกลมเช่นเดียวกัน แต่ขนาดของเกรนจะเล็กลงเมื่อความเข้มข้นของคอปเปอร์ซัลเฟตเพนตะไฮเดรตเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.13 (ง) ทั้งนี้ อาจจะเป็นผลมาจากทองแดงที่เข้าแทนที่ตำแหน่งของนิกเกิลในโครงสร้าง fcc ทำให้เกิดแรงต้านภายในโครงสร้างของนิกเกิลและทำหน้าที่ขัดขวางแรงผลักที่ทำให้เกรนโต ดังนั้นเกรนของโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส จึงเล็กลง ยิ่งไปกว่านั้นผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส ยังมีผิวที่เรียบมากขึ้นเมื่อความเข้มข้นของคอปเปอร์ซัลเฟตเพนตะไฮเดรตเพิ่มขึ้น เนื่องจากทองแดงที่เข้าเคลือบร่วมมีบทบาทสำคัญต่อการยับยั้งการเกิดเกรนที่มีลักษณะเป็นก้อนกลม ทำให้ผิวเคลือบที่ได้เรียบขึ้น ซึ่งสามารถเห็นได้ชัดเจนในรูปที่ 4.13 (ง) (Balaraju *et al.*, 2005)

4.2.3 ผิวเคลือบที่ผ่านการอบอ่อน

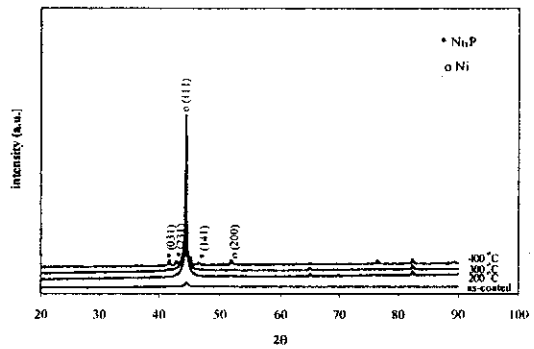
โครงสร้างของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส นอกจากจะขึ้นกับเงื่อนไขของการชุบเคลือบผิว เช่น องค์ประกอบของน้ำยาชุบเคลือบ ความเป็นกรด-ด่างของน้ำยาชุบและอุณหภูมิที่ใช้แล้วยังขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อนอีกด้วย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาโครงสร้างของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส ที่เตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ไตรโซเดียมซิติเรดและไกลซีน

เป็นสารประกอบเชิงซ้อน และ pH ของน้ำยาชุบเท่ากับ 7 เมื่อทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 200, 300 และ 400 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยให้อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเท่ากับ 3 °C/นาที

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิอบอ่อนที่มีผลต่อโครงสร้างของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส ที่เตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ไตรโซเดียมซิติเรดไดไฮเตรดและไกลซีนเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.14



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.14 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผิวเคลือบโลหะผสม Ni- P จากน้ำยาชุบที่ใช้

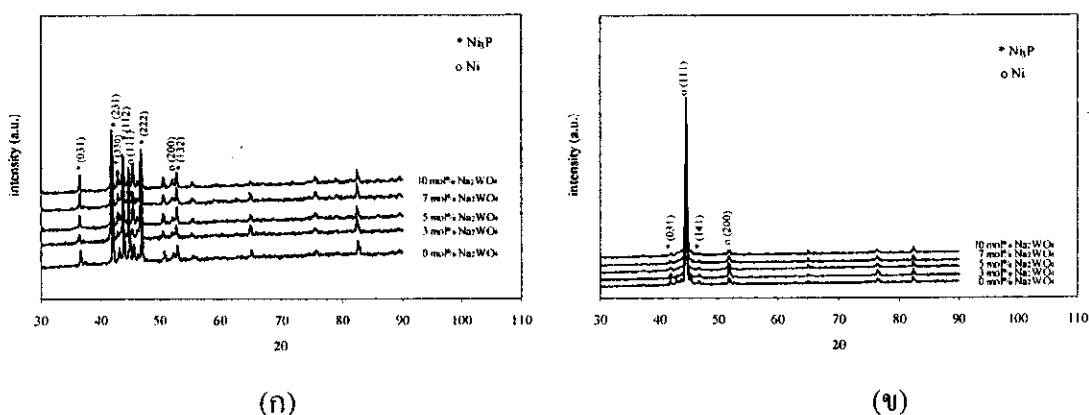
(ก) $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ (ข) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อนเมื่อทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ

จากผลการทดลองเมื่อนำผิวเคลือบมาอบอ่อนพบว่าผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสเมื่ออุณหภูมิอบอ่อนเพิ่มขึ้นและผิวเคลือบเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสอย่างชัดเจนเมื่อทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิที่ทำการอบอ่อนเพิ่มขึ้นอะตอมที่เป็นองค์ประกอบของผิวเคลือบเกิดการแพร่ได้ดีกว่าที่อุณหภูมิอบอ่อนต่ำๆ ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของเฟสได้ง่ายกว่า ผิวเคลือบที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิสูงจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโดยเกิดอนุภาคนิกเกิลฟอสไฟด์ (nickel phosphide, Ni_3P) ซึ่งเป็นสารประกอบ intermetallic ที่เกิดจากการรวมตัวของธาตุฟอสฟอรัสและนิกเกิล (Balaraju *et al.*, 2007) และจากผลการศึกษาในครั้งนี้นี้พบว่าผิวเคลือบที่เตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ไตรโซเดียมซิติเรดไดไฮเตรดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนนั้นจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างชัดเจนกว่าผิวเคลือบที่เตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ไกลซีนเป็นสารประกอบเชิงซ้อน เนื่องจากผิวเคลือบที่เตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ไตรโซเดียมซิติเรดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนมีฟอสฟอรัสเป็นองค์ประกอบของผิวเคลือบสูงกว่าดังที่ได้รายงานมาแล้วก่อนหน้านี้

จากผลการทดลองที่ได้พบว่าอุณหภูมิ 400 °C เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส ดังนั้นการทดลองต่อไปจึงได้ทำการศึกษา

ผลของการอบอ่อนต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทังสเทน-ฟอสฟอรัส ที่เตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ไตรโซเดียมซัลไฟด์และไกลซีนเป็นสารประกอบเชิงซ้อนเมื่อทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งในการศึกษาครั้งนี้จะไม่ทำการศึกษาผลการอบอ่อนผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทังสเทน-ฟอสฟอรัส เนื่องจากผิวเคลือบดังกล่าวให้ความต้านทานการกัดกร่อนที่ต่ำลงเมื่อปริมาณทองแดงเข้าเคลือบร่วมได้มากขึ้น

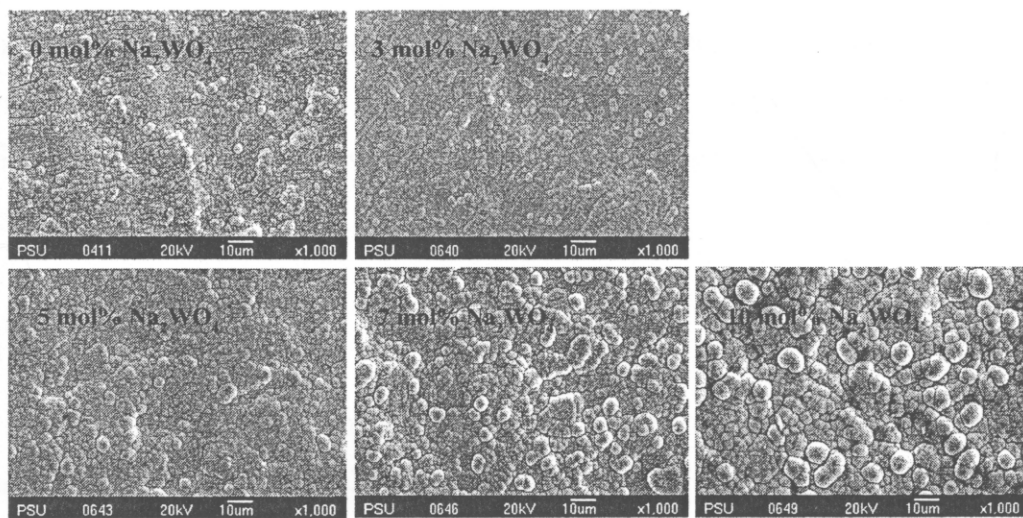
จากการศึกษาผลของอุณหภูมิอบอ่อนต่อ โครงสร้างผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทังสเทน-ฟอสฟอรัส ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.15



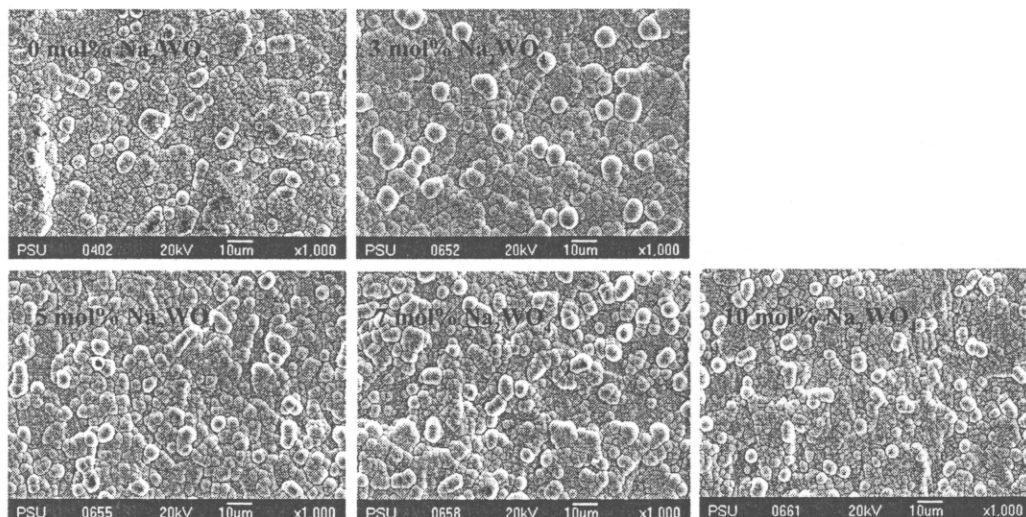
รูปที่ 4.15 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผิวเคลือบโลหะผสม Ni-W-P จากน้ำยาชุบที่ใช้ (ก) $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ (ข) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เมื่อทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

จากการศึกษารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทังสเทน-ฟอสฟอรัส พบว่าผิวเคลือบที่เจือด้วยทังสเทนปริมาณต่างๆ แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เหมือนกับผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส ที่ศึกษาก่อนหน้านี้

เมื่อนำผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส และ นิกเกิล-ทังสเทน-ฟอสฟอรัส ที่ผ่านการอบอ่อนที่ 400 °C ในอากาศเป็นเวลา 1 ชั่วโมง มาศึกษาลักษณะทางสัณฐานด้วยเครื่อง SEM ได้ผลการทดลองดังแสดงดังรูปที่ 4.16



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.16 แสดงลักษณะทางสัณฐานของผิวเคลือบโลหะผสม Ni-P และ Ni-W-P จากน้ำยาชุบที่ใช้ (ก) $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ (ข) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อนเมื่อทำการอบอ่อนที่ 400°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

จากลักษณะทางสัณฐานของผิวเคลือบที่ผ่านการอบอ่อนพบว่าผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัสและนิกเกิล-ทังสแตน-ฟอสฟอรัส ที่เตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ไตรโซเดียมซิเตรด (รูปที่ 4.16 (ก)) เป็นสารประกอบเชิงซ้อนมีลักษณะผิวเคลือบที่เป็นก้อนกลมๆ และมีขนาดใกล้เคียงกับของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัสและนิกเกิล-ทังสแตน-ฟอสฟอรัส ก่อนการอบอ่อน (รูปที่ 4.13 (ก)) แสดงว่าอุณหภูมิอบอ่อนที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้ไม่มีผลต่อขนาดของเกรนของผิวเคลือบที่เตรียมจากเงื่อนไขที่ศึกษานี้ แต่เมื่อพิจารณาลักษณะทางสัณฐานของผิวเคลือบที่เตรียมจาก

น้ำยาชุบที่ใช้ไกลซีนเป็นสารประกอบเชิงซ้อน (รูปที่ 4.16 (ข)) พบว่าผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส ยังคงมีขนาดเกรนที่ใกล้เคียงกับผิวเคลือบโลหะผสมก่อนการอบอ่อน แต่ผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทั้งสเดน-ฟอสฟอรัส ที่ผ่านการอบอ่อนจะมีขนาดเกรนที่โตกว่าผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทั้งสเดน-ฟอสฟอรัส ที่ผ่านการอบอ่อนจะมีขนาดเกรนที่โตกว่าผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทั้งสเดน-ฟอสฟอรัส ก่อนการอบอ่อน (รูปที่ 4.13 (ข)) อย่างชัดเจนโดยเฉพาะผิวเคลือบที่เจือด้วย 3, 5 และ 7 mol% Na_2WO_4 ในน้ำยาชุบ นั่นคืออุณหภูมิอบอ่อนส่งผลโดยตรงต่อการโตของเกรน

4.3 ความต้านทานการกัดกร่อน

ความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบถูกทดสอบในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) เข้มข้น 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิห้องด้วยเครื่อง AUTOLAB PGSTAT 30 โดยชิ้นงานที่ใช้ทดสอบมีขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร และผิวเคลือบมีความหนาประมาณ 10 ไมโครเมตร

4.3.1 ผิวเคลือบโลหะผสม Ni-P

จากการศึกษาความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส ที่ pH ต่างๆ หรือผิวเคลือบที่ผ่านการตรวจสอบลักษณะทางโครงสร้างในหัวข้อ 4.2 ได้ผลการทดสอบดังแสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 แสดงองค์ประกอบของผิวเคลือบและข้อมูลการกัดกร่อนของผิวเคลือบโลหะผสม Ni-P เมื่อเตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อน

สารประกอบเชิงซ้อน	pH	องค์ประกอบ (wt%)		W_{Ni}	W_{P}	$\rho_{\text{Ni-P}}$	$EW_{\text{Ni-P}}$	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	CR (mm/year)			
		Ni	P									
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	6	93.27	6.73	29.35	6.19	7.07	23.45	5.21	5.65×10^{-2}			
	7	93.31	6.69						7.08	23.47	5.37	5.82×10^{-2}
	8	93.38	6.62						7.09	23.52	3.13	3.40×10^{-2}
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	6	96.52	3.48	29.35	6.19	7.89	25.97	5.39	5.80×10^{-2}			
	7	98.29	1.71						8.36	27.60	1.47	1.59×10^{-2}
	8	98.30	1.70						8.36	27.59	1.20	1.30×10^{-2}

อัตราการกัดกร่อนของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส ถูกคำนวณจากความสัมพันธ์ของฟาราเดย์ดังต่อไปนี้ (Balaraju *et al.*, 2006)

$$CR = K \left(\frac{i_{\text{corr}}}{\rho_{\text{Ni-P}}} \right) EW_{\text{Ni-P}} \quad (4.17)$$

เมื่อ CR คือ อัตราการกัดกร่อนในหน่วย mm/year

K คือ ค่าคงที่ (3.27×10^{-3} mmg/ $\mu\text{A} \cdot \text{cm} \cdot \text{year}$)

i_{corr} คือ ความหนาแน่นของกระแสกัดกร่อน (A/cm^2)

$\rho_{\text{Ni-P}}$ คือ ความหนาแน่นของผิวเคลือบโลหะผสม Ni-P (g/cm^3)

$EW_{\text{Ni-P}}$ คือ น้ำหนักกรัมสมมูลของผิวเคลือบ

สำหรับการศึกษาในครั้งนี้น้ำหนักกรัมสมมูลของโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส สามารถหาได้จากความสัมพันธ์ต่อไปนี้

$$EW_{Ni-P} = \frac{W_{Ni} \times W_P}{(f_{Ni} \times W_P) + (f_P \times W_{Ni})} \quad (4.18)$$

เมื่อ W_{Ni} คือ น้ำหนักกรัมสมมูลของนิกเกิล

W_P คือ น้ำหนักกรัมสมมูลของฟอสฟอรัส

f_{Ni} คือ สัดส่วนของโลหะนิกเกิลในผิวเคลือบ เมื่อ $f_{Ni} + f_P = 1$

f_P คือ สัดส่วนของฟอสฟอรัสในผิวเคลือบ

และน้ำหนักกรัมสมมูลของแต่ละธาตุสามารถหาได้จากความสัมพันธ์

$$W = \frac{e}{n} \quad (4.19)$$

เมื่อ e คือ น้ำหนักอะตอมของธาตุ

n คือ วาเลนซ์อิเล็กตรอนของแต่ละธาตุ

และความหนาแน่นของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส สามารถหาได้จากความสัมพันธ์

$$\rho_{Ni-P} = \frac{\rho_{Ni} \times \rho_P}{(f_{Ni} \times \rho_P) + (f_P \times \rho_{Ni})} \quad (4.20)$$

เมื่อ ρ_{Ni} คือ ความหนาแน่นของโลหะนิกเกิล (8.908 g/cm^3)

ρ_P คือ ความหนาแน่นของฟอสฟอรัส (1.83 g/cm^3)

จากการศึกษาความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส พบว่า ความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส ไม่ขึ้นกับปริมาณฟอสฟอรัสในผิวเคลือบ (Ashassi-Sorkhabi *et al.*, 2004) ซึ่ง Rajam (Rajam *et al.*, 1990) ได้รายงาน ว่าผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส จะมีโครงสร้างเป็นอสัณฐานเมื่อมีปริมาณฟอสฟอรัสเป็นองค์ประกอบจำนวนมากเท่านั้น และเมื่อปริมาณฟอสฟอรัสต่ำๆ ผิวเคลือบจะประกอบด้วยเฟสที่มากกว่าหนึ่งเฟสซึ่งส่วนนี้จะเป็นส่วนที่ทำให้ผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส ที่มีฟอสฟอรัสเป็นองค์ประกอบในปริมาณต่ำๆ แสดงพฤติกรรมการกัดกร่อนที่แตกต่างจากผิวเคลือบที่มีปริมาณฟอสฟอรัสเป็นจำนวนมาก กล่าวคือ เฟสอสัณฐาน เฟสที่เป็นผลึกขนาดเล็กมาก และเฟสที่เป็นผลึกขนาดใหญ่ นั้นมีระดับเฟอร์มิในระดับเดียวกัน ดังนั้นการถ่ายเทประจุระหว่างเฟสจึงไม่เกิดขึ้นทำให้ไม่มีบริเวณที่เป็นคาโทดและอโนดเกิดขึ้น

สำหรับพฤติกรรมการกัดกร่อนในการทดลองครั้งนี้สามารถอธิบายได้ด้วยความหนาแน่นของผิวเคลือบที่เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณฟอสฟอรัสลดลงซึ่งส่งผลให้ความต้านทานการกัดกร่อนเพิ่มขึ้นด้วย เมื่อพิจารณาจากเงื่อนไขที่ใช้ชุบเคลือบผิวในการทดลองครั้งนี้ พบว่าอัตราการกัดกร่อนมีค่าระหว่าง 3.40×10^{-2} - 5.82×10^{-2} mm/year เมื่อความหนาแน่นของผิวเคลือบต่ำกว่า 8.00 g/cm^3 และอัตราการกัดกร่อนลดลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อความหนาแน่นของผิวเคลือบมากกว่า 8.00 g/cm^3

นอกจากนี้พฤติกรรมการกัดกร่อนของผิวเคลือบยังสามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีการกัดกร่อนแบบดั้งเดิม กล่าวคือ อัตราการกัดกร่อนจะเกิดได้เร็วกับผิวเคลือบที่มีเกรนขนาดเล็ก เนื่องจากเกิดการพอร์มเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีจุดเล็กๆ จำนวนมากบริเวณขอบเกรนและเนื้อพื้น ดังนั้นผิวเคลือบที่ประกอบด้วยเกรนขนาดเล็กจะมีความต้านทานการกัดกร่อนน้อยกว่า

4.3.2 ผิวเคลือบโลหะผสม Ni-W-P และ Ni-Cu-P

เมื่อทำการศึกษาความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทังสเทนฟอสฟอรัส และ นิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส โดยทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโซเดียมทังสเตดไดไฮดรอกไซด์และคอปเปอร์ซัลเฟตเพนตะไฮดรอกไซด์ ตามลำดับ หรือผิวเคลือบที่ผ่านการตรวจสอบลักษณะทางโครงสร้างในหัวข้อ 4.2 ได้ผลการทดสอบดังแสดงในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 แสดงองค์ประกอบของผิวเคลือบและข้อมูลการกัดกร่อนของผิวเคลือบโลหะผสม Ni-W-P และ Ni-Cu-P เมื่อเตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อน

สารประกอบ เชิงซ้อน	ความเข้มข้นของสารเจือ (mol%)		องค์ประกอบของธาตุในผิวเคลือบ (wt%)				i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	
	Na_2WO_4	CuSO_4	Ni	P	W	Cu		
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0		93.31	6.69	-	-	5.37	
	3		90.47	8.78	0.75	-	2.35	
	5		89.90	9.04	1.06	-	1.25	
	7		90.34	8.17	1.49	-	1.05	
	10		89.41	8.25	2.35	-	1.03	
			3	81.93	7.48	-	10.59	9.50
			5	71.92	6.47	-	21.61	9.50
			7	71.34	6.05	-	22.61	9.00
			10	20.00	1.53	-	78.47	10.00
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	0		98.29	1.71	-	-	1.47	
	3		95.36	2.39	2.25	-	1.51	
	5		94.88	2.25	2.87	-	1.40	
	7		94.31	2.24	3.45	-	1.20	
	10		93.37	2.12	4.51	-	0.85	
			3	91.98	2.27	-	5.75	10.00
			5	90.63	3.39	-	5.49	11.00
			7	87.93	4.08	-	8.00	10.00
			10	82.72	2.50	-	14.78	10.00

จากการศึกษาในงานวิจัยครั้งนี้พบว่าผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส ซึ่งเตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ทั้งไตรโซเดียมซัลเฟตไดไฮเดรตหรือไกลซีนเป็นสารประกอบเชิงซ้อนให้ค่าความหนาแน่นของกระแสกักกร่อนสูงทุกๆ ความเข้มข้นของคอปเปอร์ซัลเฟตเพนตะไฮเดรตที่ใช้ในน้ำยาชุบ ถึงแม้ว่าผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส ซึ่งเตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ไตรโซเดียมซัลเฟตไดไฮเดรตซึ่งมีขนาดเกรนที่ใกล้เคียงกันและขนาดเกรนที่เล็กลงเมื่อใช้ไกลซีนเป็นสารประกอบเชิงซ้อน แต่ความต้านทานการกัดกร่อนต่ำกว่าผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส ที่เตรียมจากน้ำยาชุบสูตรเดียวกัน ความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส ที่ต่ำลงนี้เนื่องมาจากผิวเคลือบที่เตรียมได้จากสถานะดังกล่าวมีความขรุขระสูงซึ่งสามารถสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนในรูปที่ 14.13 (ค) ดังนั้นผิวเคลือบจึงเกิดการกัดกร่อนได้ง่ายเมื่อเทียบกับผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส อย่างไรก็ตาม แม้ว่าผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส ในรูปที่ 14.13 (ง) จะมีผิวที่เรียบ แต่ผิวเคลือบดังกล่าวเปราะและมีลักษณะเป็นร่องลึกบนผิวเคลือบ ส่งผลให้คลอไรด์ไอออนซึมเข้าไปได้ง่ายยิ่งขึ้นทำให้ความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบต่ำลง ดังนั้นเราสามารถกล่าวได้ว่าการเข้าเคลือบร่วมของโลหะทองแดงในผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส เมื่อเตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้ไม่มีผลต่อการปรับปรุงความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบ ทั้งนี้เนื่องจากโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง ไม่สามารถต้านทานคลอไรด์ไอออนได้ (Lu *et al.*, 2002)

ผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทังสเตน-ฟอสฟอรัส จากการชุบเคลือบผิวด้วยน้ำยาชุบซึ่งใช้ไตรโซเดียมซัลเฟตไดไฮเดรตเป็นสารประกอบเชิงซ้อน แสดงค่าความหนาแน่นของกระแสกักกร่อนต่ำลงเมื่อความเข้มข้นของโซเดียมทังสเตตไดไฮเดรตเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาปริมาณธาตุที่เข้าเคลือบร่วมในผิวเคลือบโลหะผสมดังกล่าว พบว่าการเข้าเคลือบร่วมของทังสเตนมีผลทำให้ปริมาณฟอสฟอรัสในผิวเคลือบเพิ่มขึ้น การโตของเกรนถูกยับยั้งและผิวเคลือบเรียบ แต่ผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทังสเตน-ฟอสฟอรัส จากการชุบเคลือบผิวด้วยน้ำยาชุบซึ่งใช้ไกลซีนเป็นสารประกอบเชิงซ้อนนั้นการเข้าเคลือบร่วมของทังสเตนมีผลทำให้ปริมาณฟอสฟอรัสในผิวเคลือบเพิ่มขึ้นจนถึง 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เท่านั้น และความหนาแน่นกระแสกักกร่อนมีแนวโน้มลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากผิวเคลือบที่เรียบและมีตำหนิ เช่น รูพรุน น้อยกว่า ความต้านทานการกัดกร่อนจึงสูงกว่า นอกจากนี้ทังสเตนอาจสร้างชั้นฟิล์มป้องกันขึ้นทำให้ความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทังสเตน-ฟอสฟอรัส สูงขึ้นตามปริมาณทังสเตนที่เพิ่มขึ้น (Gao *et al.*, 2004)

4.3.3 อิทธิพลของการอบอ่อนต่อความต้านทานการกัดกร่อน

เนื่องจากการอบอ่อนเป็นปัจจัยที่สำคัญต่อการปรับปรุงโครงสร้างของผิวเคลือบดั่งที่ได้ศึกษามาแล้วในหัวข้อที่ 4.2.3 ดังนั้นหัวข้อต่อไปนี้จะเป็นการศึกษาความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ได้ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ความหนาแน่นกระแสกัดกร่อนของผิวเคลือบโลหะผสม Ni-P และ Ni-W-P

ที่เตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อน เมื่อผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิที่ 400 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

สารประกอบเชิงซ้อน	mol% Na_2WO_4	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	
		ผิวเคลือบก่อนอบอ่อน	ผิวเคลือบหลังอบอ่อน
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	0	5.37	0.58
	3	2.35	0.55
	5	1.25	0.40
	7	1.05	0.40
	10	1.03	0.40
$\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2$	0	1.47	0.85
	3	1.51	30.00
	5	1.40	8.90
	7	1.20	2.50
	10	0.85	0.37

จากการศึกษาความต้านทานการกัดกร่อนด้วยการวัดค่าความหนาแน่นของกระแสกัดกร่อนของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส และ นิกเกิล-ทังสแตน-ฟอสฟอรัส ที่เตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ไตรโซเดียมซิเตรดไดไฮดรตเป็นสารประกอบเชิงซ้อน เมื่อผิวเคลือบถูกอบอ่อนที่อุณหภูมิ 400 °C ในอากาศเป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าความหนาแน่นของกระแสกัดกร่อนของผิวเคลือบลดลงเมื่อเทียบกับค่าความ-หนาแน่นของกระแสกัดกร่อนของผิวเคลือบก่อนอบอ่อนและ

ความหนาแน่นของกระแสการเคลื่อนของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทังสแตน-ฟอสฟอรัส จะมีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นของ Na_2WO_4 ในสารละลายเพิ่มขึ้นหรือเมื่อปริมาณทังสแตนในผิวเคลือบสูงขึ้น นั่นคือผิวเคลือบที่ผ่านการอบอ่อนในกรณีนี้มีความต้านทานการกัดกร่อนสูงกว่าผิวเคลือบก่อนการอบอ่อนและความต้านทานการกัดกร่อนจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณทังสแตนเป็นองค์ประกอบของผิวเคลือบสูงขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการอบอ่อนทำให้ข้อบกพร่องต่างๆ ของผิวเคลือบลดลงผ่านการลดลงของความเค้นตกค้างและการรวมตัวกันของรูพรุน นอกจากนี้เมื่อทำการอบอ่อนผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทังสแตน-ฟอสฟอรัส จะเกิดเป็นฟิล์มป้องกันของ WO_3 และฟิล์มป้องกันนี้จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณทังสแตนเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบที่ผ่านการอบอ่อนที่ 400°C ดีขึ้นด้วย (Gao *et al.*, 2004) แต่เมื่อพิจารณาความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส และ นิกเกิล-ทังสแตน-ฟอสฟอรัส ที่เตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ไกลซีนเป็นสารประกอบเชิงซ้อน พบว่าผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส ที่ผ่านการอบอ่อนที่ 400°C มีค่าความหนาแน่นของกระแสการกัดกร่อนต่ำกว่าผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส ก่อนการอบอ่อน นั่นคือ ผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส มีความต้านทานการกัดกร่อนเพิ่มขึ้นเมื่อทำการอบอ่อนเช่นเดียวกับผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส ที่เตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ไตรโซเดียมซิติเรตไดไฮเดรตเป็นสารประกอบเชิงซ้อน แต่ผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทังสแตน-ฟอสฟอรัส ที่อบอ่อนแล้วมีค่าความหนาแน่นของกระแสการกัดกร่อนสูงกว่าผิวเคลือบก่อนการอบอ่อนทั้งนี้อาจจะเป็นผลมาจากผิวเคลือบที่เตรียมได้มีลักษณะของเกรนที่มีความหนาแน่นน้อยกว่าและมีขอบเกรนที่เป็นร่องลึกจำนวนมากผิวเคลือบก่อนการอบอ่อนดังแสดงในรูปที่ 4.13 (ข) และ รูปที่ 4.16 (ข) ส่งผลให้การกัดกร่อนเกิดได้ง่ายขึ้นแม้ว่าผิวเคลือบดังกล่าวจะมีฟิล์มป้องกัน WO_3 แต่ก็อาจจะไม่เพียงพอทำให้ความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบโลหะผสม Ni-W-P เมื่อเจือด้วยโซเดียมทังสเตตไดไฮเดรต 3, 5 และ 7 mol% ในน้ำยาชุบที่ผ่านการอบอ่อนแล้วลดลงเมื่อเทียบกับผิวเคลือบก่อนการอบอ่อน อย่างไรก็ตามผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทังสแตน-ฟอสฟอรัส ที่เจือด้วยโซเดียมทังสเตตไดไฮเดรต 10 mol% ในน้ำยาชุบ และผ่านการอบอ่อนแล้วมีค่าความหนาแน่นของกระแสการกัดกร่อนลดลงอย่างชัดเจนและค่าความหนาแน่นของกระแสการกัดกร่อนนี้ต่ำกว่าความหนาแน่นกระแสการกัดกร่อนของผิวเคลือบก่อนการอบอ่อน ทั้งนี้เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.16 (ข) พบว่าผิวเคลือบดังกล่าวมีขนาดเกรนที่เล็กกว่ากรณีอื่นๆ และมีขอบเกรนที่มีความลึกน้อยกว่าส่งผลให้ผิวเคลือบถูกกัดกร่อนด้วยไอออนคลอไรด์ได้น้อยลง อีกทั้งปริมาณทังสแตนที่เคลือบร่วมในผิวเคลือบมีปริมาณมากกว่ากรณีอื่นๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.5 ส่งผลให้เกิดฟิล์มป้องกันของ WO_3 ได้เพียงพอ ส่งผลให้ความต้านทานการกัดกร่อนสูงขึ้น

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 อัตราการชุบเคลือบผิวโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส, นิกเกิล-ทังสเตน-ฟอสฟอรัส และ นิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส ขึ้นกับปัจจัยหลายประการ ได้แก่ องค์ประกอบของน้ำยาชุบเคลือบผิว เช่น อัตราส่วนต่อโมลของนิกเกิลซัลเฟตต่อโซเดียมไฮโปฟอสไฟท์ อัตราส่วนต่อโมลของนิกเกิลซัลเฟตต่อสารประกอบเชิงซ้อน (ไตรโซเดียมซิติเรตและไกลซีน) ความเป็นกรด-ด่างของน้ำยาชุบ และอุณหภูมิของน้ำยาชุบ ระบบที่ให้อัตราการชุบเคลือบผิวสูงจะให้ผิวเคลือบที่มีความหนามากกว่าเมื่อใช้เวลาในการชุบเคลือบผิวเท่ากัน

5.1.2 เมื่อโลหะเจือ ได้แก่ ฟอสฟอรัส ทังสเตนและทองแดงเข้าแทนที่ตำแหน่งของนิกเกิลในโครงสร้าง fcc ผิวเคลือบที่เตรียมได้ยังคงมีโครงสร้างแบบเดิม ยกเว้นเมื่อเจือด้วยทองแดงปริมาณ 10 mol% ในน้ำยาชุบที่ใช้ไตรโซเดียมซิติเรตเป็นสารประกอบเชิงซ้อนจะเกิดเฟส $Cu_{35}Ni$ ร่วมในผิวเคลือบและผิวเคลือบที่เตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ไตรโซเดียมซิติเรตเป็นสารประกอบเชิงซ้อนจะให้ขนาดเกรนที่เล็กกว่าเมื่อใช้ไกลซีนเป็นสารประกอบเชิงซ้อน

5.1.3 ขนาดเกรนและขนาดผลึกของผิวเคลือบโลหะผสมที่ศึกษาขึ้นกับปริมาณ โลหะที่เข้าเคลือบร่วม กล่าวคือถ้าผิวเคลือบมีปริมาณโลหะเจือเข้าเคลือบร่วมสูงกว่าขนาดเกรนของผิวเคลือบจะเล็กลงและผิวเคลือบที่เตรียมได้จะเรียบขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส จะให้ผิวเคลือบที่เรียบกว่าผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทังสเตน-ฟอสฟอรัส

5.1.4 การอบอ่อนส่งผลต่อโครงสร้างและขนาดเกรนของผิวเคลือบ โดยเมื่ออุณหภูมิอบอ่อนเพิ่มขึ้นจะเกิดเฟสนิกเกิลฟอสไฟด์ (Ni_3P) ขึ้นและเกรนของผิวเคลือบมีแนวโน้มโตขึ้น โดยเฉพาะเมื่อใช้ไกลซีนเป็นสารประกอบเชิงซ้อน

5.1.5 ความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส ขึ้นกับความหนาแน่นของผิวเคลือบ โดยผิวเคลือบที่มีความหนาแน่นสูงจะมีความต้านทานการกัดกร่อนสูง ส่วนความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทังสเตน-ฟอสฟอรัส และ นิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส ขึ้นกับลักษณะทางกายภาพและองค์ประกอบของผิวเคลือบ เช่น ผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทังสเตน-ฟอสฟอรัส จะมีผิวเรียบและสามารถสร้างฟิล์มป้องกันตัวเองได้ ส่งผลให้ผิวเคลือบมีความต้านทานการกัดกร่อนสูงเมื่อปริมาณทังสเตนเข้าเคลือบร่วมเพิ่มขึ้น ในขณะที่ผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทองแดง-ฟอสฟอรัส แม้ว่าผิวเคลือบจะเรียบแต่ผิวเคลือบมีความเปราะ ทำให้ไอออนคลอไรด์สามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้ง่าย ความต้านทานการกัดกร่อนจึงต่ำกว่าผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทังสเตน-ฟอสฟอรัส

5.1.6 การอบอ่อนทำให้ความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบโลหะผสม

นิกเกิล-ฟอสฟอรัส และ นิกเกิล-ทังสแตน-ฟอสฟอรัส ดีขึ้น เนื่องจากตำหนิต่างๆ ในผิวเคลือบลดลง และผิวเคลือบเกิดฟิล์มป้องกันได้ดีขึ้น ยกเว้นผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ทังสแตน-ฟอสฟอรัส ที่เจือด้วยโซเดียมทั้งสเตรต 3, 5 และ 7 mol% ในน้ำยาชุบ เนื่องจากผิวเคลือบที่เตรียมได้มีลักษณะของขอบเกรนที่เล็กเป็นจำนวนมากทำให้ความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบต่ำกว่าความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบก่อนการอบอ่อน

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ศึกษาการเคลือบผิวโลหะผสมนิกเกิล-โมลิบดีนัม-ฟอสฟอรัส โดยเปลี่ยนชนิดของสารประกอบเชิงซ้อนหรือสารอื่นๆ ที่สามารถทำให้โมลิบดีนัมสามารถเข้าเคลือบร่วมได้

5.2.2 ศึกษาการเคลือบผิวโลหะผสมของธาตุ 4 ชนิดของนิกเกิล-ทังสแตน-ทองแดง-ฟอสฟอรัส

5.2.3 ศึกษาลักษณะทางโครงสร้างและการกัดกร่อนของผิวเคลือบเมื่อใช้อุณหภูมิอบอ่อนที่สูงขึ้นและเวลาการอบอ่อนที่นานขึ้น

5.2.4 ศึกษาการกัดกร่อนของผิวเคลือบในสารละลายอื่นๆ เช่น กรดไฮโดรคลอริกและกรดซัลฟูริก เป็นต้น

บรรณานุกรม

- ชัยวัฒน์ เจนวานิชย์. 2535. หลักเคมี 2. สำนักพิมพ์โอเดียนสโตร์. หน้า 1-321.
- สุเมธา สุวรรณบุรณ. 2543. การศึกษาการเตรียมผิวชุบเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-สังกะสี-ฟอสฟอรัส แบบไม่ใช้ไฟฟ้า. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี. หน้า 82-83.
- Abner, B. and Grace, E.R. 1998. Nickel plating on steel by chemical reduction. *Plating and Surface Finishing*. 85(5), 54-56.
- Ashassi-Sorkhabi, H., Dolati, H., Paruini-Ahmadi, N. and Manzoori, J. 2002. Electroless depositions of Ni-Cu-P alloy and study of the interfaces of some parameters on the properties of deposits. *Applied Surface Science*. 185, 155-160.
- Ashassi-Sorkhabi, H. and Rafizadeh, S.H. 2004. Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni-P alloy deposits. *Surface and Coating Technology*. 176, 318-326.
- Balaraju, J.N., Ezhil Selvi, V., William Grips, V.K. and Rajam, K.S. 2006. Electrochemical studies on electroless ternary and quaternary Ni-P based alloys. *Electrochimica Acta*. 52, 1064-1074.
- Balaraju, J.N., Millath, J.S., Jain, A. and Rajam, K.S. 2007. Structure and phase formation behavior of electroless Ni-P alloys containing tin and tungsten. *Journal of Alloys and Compounds*. 436, 319-327.
- Balaraju, J.N. and Rajam, K.S. 2005. Electroless deposition of Ni-Cu-P, Ni-W-P and Ni-W-Cu-P alloys. *Surface and Coating Technology*. 195, 154-161.
- Brooman, E.W. 2000. Corrosion performance of environmentally acceptable alternatives to cadmium and chromium coating. *Metal Finishing*. 98, 38-43.
- Chen, K. and Chen Y. 1997. A new low temperature electroless nickel plating process. *Plating and Surface Finishing*. 84, 80-82.
- Contreras, A., Leon, C., Jimenez, O., Sosa, E. and Perez, R. 2006. Electrochemical behavior and microstructural characterization of 1026Ni-B coated steel. *Applied Surface Science*. 253, 592-599.
- Das, L. and Chin, D.T. 1996. Effects of bath stabilizers on electroless nickel deposition on ferrous substrate. *Plating and Surface Finishing*. 83, 55-61.

- Don, B and Brad, D. 1998. Automotive applications of electroless nickel. *Metal Finishing*. 96, 20-24.
- Gao, Y., Zheng, Z.J., Zhu, M. and Luo, C.P. 2004. Corrosion resistance of electrolessly deposited Ni-P and Ni-W-P alloys with various structures. *Materials Science and Engineering A*. 381, 98-103.
- Glenn, O.M. and Juan, B.H. 1990. *Electroless plating: fundamentals and applications*. American electroplaters and surface finishers society, 1-53.
- Guofeng, C., Ning, L., Deyu, L., Jian, Z and Qinglong, W. 2006. The physical and electrochemical properties of electroless deposited nickel-phosphorus black coating. *Surface and Coating Technology*. 200, 6808-6814.
- Guojin, L. and Giovanni, Z. 2002. Corrosion resistance of ternary Ni-P based alloys in sulphuric acid solution. *Electrochimica Acta*. 47, 2969-2979.
- Juan, H. and Stanley, Z. 2000. The future of electroless nickel. *Metal Finishing*. 98(5), 42-46.
- Kumar, P.S. and Nair, P.K. 1996. Studies on crystallization of electroless Ni-P deposits. 56, 511-520.
- Larhzil, H., Cisse, M., Tourir, R., Ebn Touhami, M. and Cherkaoui, M. 2007. Electrochemical and SEM investigations of the influence of gluconate on the electroless deposition of Ni-Cu-P alloys. *Electrochimica Acta*. 53, 622-628.
- Li, J., Xu, X. and Wang, D. 1996. Effect of codeposited tungsten on the properties of low phosphorus electroless nickel coating. *Plating and Surface Finishing*. 85, 62-64.
- Mallory, G.O. and Horhn, T.R. 1979. Electroless deposition of ternary alloys. *Plating and Surface Finishing*. 60, 40-46.
- Mandich, N.V. 1992. The evaluation of a process: fifty years of electroless nickel. *Metal Finishing*. 90, 25-27.
- Mars, G.F. 1986. *Corrosion Engineering*. McGRAW-HILL, Singapore, 39-151.
- Martin, W.B. 1990. Electroless nickel in the 90's. *Metal Finishing*. 88(4), 27-29.
- Oscar, M.G., Ralph, E.W. and David, L.C. 1990. Autocatalytic deposition of Ni-TM-P alloys. *Plating and Surface Finishing*. 77, 63-67.
- Oscar, M., Ralph, E.W., David, L.C. and Ben, A.H. 1992. Chemical characterization of electroless Ni-Mo-P alloys. *Plating and Surface Finishing*. 79, 51-56.
- Rajam, K.S., Rajagopal, I. and Rajagopalan, S.R. 1990. Electroless nickel deposition from triethanolamine baths, part I: Bath characteristics. *Metal Finishing*. 88(10), 41-45.

- Sankara, T.S.N., Baskaran, I., Krishnaveni, K. and Parthiban, S. 2006. Deposition of electroless Ni-P graded coating and evaluation of their corrosion resistance. *Surface and Coating Technology*. 200, 3438-3445.
- Singh, D.D.N. and Rita, G. 2006. Electroless Ni-P coatings to protect steel reinforcement bars from chloride induced corrosion. *Surface and Coating Technology*. 201, 90-101.
- Stepanova, L.I., Barkovskaya, L.V. and Purovskaya, O.G. 1995. Electroless Ni-W-P plating on the surface of gallium arsenide single crystals. *Metal Finishing*. 93, 26-28.
- Zhang, W.X., Huang, N., He, J.G., Jiang, Z.H., Jiang, Q. and Lian, J.S. 2007. Electroless deposition of Ni-W-P coating on AZ91D magnesium alloy. *Applied Surface Science*. 253, 5116-5121.

ภาคผนวก ก

บทคัดย่อสำหรับเข้าร่วมประชุมวิชาการ (E_E0024)

การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วทท.) ครั้งที่ 34

(34th Congress on Science and Technology of Thailand (STT 34))

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

(31 ต.ค. – 2 พ.ย. 2551)

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok 10400, Thailand

²National Metal and Materials Technology Center Thailand Science Park

114 Paholyothin Rd., Klong 1, Klong Luang, Pathumthani 12120 Thailand Phone: 66 2564-6500

Abstract: Polybutadiene/ organophilic modified montmorillonite (BR/OMMT) and Polybutadiene/silica /organophilic modified montmorillonite (BR/SiO₂/OMMT) were produced by melt compounding. Effect of OMMT contents on cure characteristic, distribution of OMMT in BR matrix and mechanical properties were determined. Cure characteristics of BR/OMMT and BR/SiO₂/OMMT were measured by Moving die Rheometer (MDR). Cure time (T_{C90}) and scorch time (T_{S2}) of BR/OMMT and BR/SiO₂/OMMT were much reduced comparing to those of unfilled BR and silica filled BR, respectively. Moreover, T_{C90} of BR/OMMT compounds were gradually increased with OMMT contents. Nevertheless, T_{C90} and T_{S2} of BR/SiO₂/OMMT compounds were reduced as OMMT contents increased. Distribution of OMMT was determined by X-ray diffractometer (XRD). XRD patterns show that OMMT in BR/OMMT were intercalated as OMMT contents increased. On the other hand, OMMT layers were exfoliated in BR/SiO₂/OMMT at all OMMT contents, which led to the enhancement of mechanical properties.

E_E0024 EFFECT OF TRISODIUM CITRATE DIHYDRATE AND GLYCINE ON DEPOSITED Ni-P CHARACTERISTICS AND ITS CORROSION RESISTANCE

Sumetha Suwanboon* and Jularat Yaithongkam

Materials Science Program, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand. Email: ssumetha@yahoo.com

Abstract: Electroless Ni-P coatings were deposited from plating bath containing Na₂C₆H₅O₇·2H₂O and C₂H₃NO₂ as complexing agent so as to obtain the different deposit characteristics. In this study, we found that the deposits prepared from C₂H₃NO₂ bath gave larger grains comparing to the deposits prepared from Na₂C₆H₅O₇·2H₂O bath. Moreover, we also found that the Na₂C₆H₅O₇·2H₂O did not affect the P content whereas C₂H₃NO₂ strongly affected the P content of coating at pH 6 and 7. The corrosion resistance of coatings with the thickness of 10 μm was evaluated from potentiodynamic polarization curve. It was obvious that the corrosion resistance of coatings obtaining from C₂H₃NO₂ was better than that of the coatings obtaining from Na₂C₆H₅O₇·2H₂O bath because of the lower grain boundaries.

E_E0025 THE SYNTHESIS OF HYPERBRANCHED-VINYLSULFONIC ACID SODIUM SALT CHITOSAN : ENHANCED SOLUBILITY IN WATER.

Chutima Srisithirakul¹, Ratana Chanthateyanonth², and Somsak Ruchirawat^{1,2,3}

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok, Thailand. Phone 0-2441-9816, Fax. 0-2441-0511, E-mail: puccajang@hotmail.com

²Institute of Science and Technology for Research and Development, Mahidol University, Nakhon Pathom, Thailand. E-mail: strct@mahidol.ac.th

³Laboratory of Medicinal Chemistry, Chulabhorn Research Institute, Bangkok, Thailand.

Abstract: Hyperbranched vinylsulfonic acid sodium salt was successfully grafted onto a poorly water-soluble chitosan. Michael addition of methyl acrylate and followed by amidation with ethylenediamine allowed the transformation of commercially available chitosan into chitosan containing dendritic hyperbranched polyamidoamine. Subsequent Michael addition of vinylsulfonic acid sodium salt afforded the hyperbranched vinylsulfonic acid sodium salt chitosan. These chitosan derivatives show significantly improved water solubility and slightly better adsorption of metals, such as cadmium, copper, and nickel, than the starting chitosan.

E_E0027 PREPARATION OF RUBBER-TOUGHENED PLASTIC FROM CRUMB RUBBER AND RECYCLED PLASTIC

Nattapong Nithi-Uthai* and Atitaya Tohsan

Department of Rubber Technology and Polymer, Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University, Pattani Campus, 94000 E-mail: nattapong@nrfoam.org

Abstract: This research was a preparation of Rubber Toughened Plastic (RTP) based on crumb rubber (CRM), natural rubber (NR) and recycled high density polyethylene (HDPE). RTPs composition were natural rubber 10 parts, crumb rubber 20-50 parts and HDPE 40-70 parts. CRM-NR masterbatch were prepared using two rolls mill. Rubber/plastic blends were prepared by using a Brabender Plasticoder at 180°C for 8 minutes with a rotor speed of 60 rpm and normal atmosphere. RTP test pieces were prepared by injection molding for plastic. It was found that mechanical properties especially tensile strength were increased with increasing of plastic, elongation at break and impact strength were decreased. Furthermore,

ภาคผนวก ข

งานวิจัยตีพิมพ์

วารสารวิทยาศาสตร์ มข. (KKU SCIENCE JOURNAL)

ปีที่ 37 ฉบับที่ 1 (ม.ค.-มี.ค. 52)

ผลของสารประกอบเชิงซ้อนต่อลักษณะทางสัณฐานและความต้านทาน
การกัดกร่อนของผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิล-ฟอสฟอรัส
Effect of Complexing Agent on Morphology and Corrosion
Resistance of Electroless Ni-P Coating

สุเมธา สุวรรณบุรณ์¹

บทคัดย่อ

ผิวเคลือบโลหะผสมนิกเกิลจากกระบวนการชุบเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้า ถูกเตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อน พบว่าผิวเคลือบที่เตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อน มีขนาดเกรนใหญ่กว่าขนาดเกรนของผิวเคลือบที่เตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อน ความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบที่มีความหนา $10 \mu\text{m}$ เมื่อประเมินค่าจากการพล็อต potentiodynamic polarization พบว่าผิวเคลือบที่มีขนาดเกรนใหญ่กว่ามีความต้านทานการกัดกร่อนสูงกว่าผิวเคลือบที่ประกอบด้วยเกรนที่เล็กกว่า

Abstract

Electroless nickel alloy coatings were prepared from plating bath containing $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ as complexing agent. We found that the coatings prepared from $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ bath show larger grain size comparing to the coatings prepared from $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bath. The corrosion resistance of electroless nickel coatings with the thickness of $10 \mu\text{m}$ was evaluated from a potentiodynamic polarization curve. It has been found that the coatings with larger grain size perform better corrosion resistance than that of the coating composing of smaller grain size.

คำสำคัญ: การชุบเคลือบผิวแบบไม่ใช้ไฟฟ้า สารประกอบเชิงซ้อน ความต้านทานการกัดกร่อน

Key words: electroless plating, complexing agent, corrosion resistance

¹ ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี อ.บางพลีใหญ่ จ.สมุทรสาคร 90112

บทนำ

กระบวนการชุบเคลือบผิวแบบไม่ใช้ไฟฟ้า เป็นอีกเทคนิคหนึ่งที่มีนิยมนำมาใช้ในการชุบเคลือบผิวทางวิศวกรรม เนื่องจากเทคนิคนี้สามารถประยุกต์ใช้ได้กับผิวเคลือบหลายชนิด เช่น โลหะ โลหะผสมและวัสดุผสม เป็นต้น อีกทั้งยังสามารถใช้ชุบผิวรองรับได้หลายประเภท เช่น เหล็กกล้าคาร์บอนต่ำ อลูมิเนียมและพลาสติก เป็นต้น นอกจากนี้ การชุบเคลือบผิวแบบไม่ใช้ไฟฟ้ายังมีข้อดีเหนือกว่าการชุบเคลือบผิวแบบใช้ไฟฟ้าหลายประการ เช่น การชุบเคลือบผิวแบบไม่ใช้ไฟฟ้าไม่จำเป็นต้องใช้ตัวจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง สามารถใช้ชุบผิวรองรับที่มีรูปร่างซับซ้อนได้ ไม่ต้องใช้ที่จับชิ้นงานที่ยึดยาก และยังมีกำลังชุบเคลือบที่สม่ำเสมอแม้ในร่องหรือรู (Riedel, 1991)

ในทางปฏิบัติ กระบวนการชุบเคลือบผิวแบบไม่ใช้ไฟฟ้านิยมใช้ชุบผิวด้วยโลหะนิกเกิล (Ni) โดยใช้โซเดียมไฮโปฟอสไฟท์โมโนไฮเดรต ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) เป็นตัวรีดิวส์หรือเป็นแหล่งของอิเล็กตรอนสำหรับปฏิกิริยารีดักชัน ส่งผลให้ผิวเคลือบที่เกิดขึ้นเป็นโลหะผสมระหว่างนิกเกิลกับฟอสฟอรัส (Ni-P) ทำให้ผิวเคลือบดังกล่าวมีความต้านทานการสึกหรบและความต้านทานการกัดกร่อนสูง โดยทั่วไปตัวรีดิวส์มีหลายประเภทแต่ในกระบวนการชุบเคลือบผิวด้วยเทคนิคนี้ส่วนใหญ่มีนิยมนำมาใช้ $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เนื่องจากราคาถูก ละลายน้ำได้ดี และสามารถควบคุมได้ง่ายกว่าตัวรีดิวส์ชนิดอื่นๆ เป็นต้น (Gawritev, 1979)

นักวิจัยหลายท่านได้ทำการศึกษาระบบการชุบเคลือบผิว นิกเกิล พบว่า องค์ประกอบของผิวเคลือบที่เตรียมได้จะส่งผลโดยตรงต่อสมบัติที่จะศึกษา ซึ่งองค์ประกอบของผิวเคลือบโดยทั่วไปอาจจะขึ้นกับ pH ความเข้มข้นของสารเคมีที่ใช้ ชนิดของสารประกอบเชิงซ้อนและอุณหภูมิของน้ำยาชุบเคลือบ (Ashassi-Sorkhabi et al. 2004, Baskaran et al. 2006) ดังนั้นในการศึกษาวิจัยครั้งนี้ ผู้วิจัยจึงได้ทำการศึกษาผลของไตรโซเดียมซัลเฟตไตรไฮเดรต ($\text{Na}_3\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) และ ไกลซีน ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) ซึ่งเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่นิยมนำมาใช้เนื่องจากให้กำลังชุบเคลือบสูง อย่างไรก็ตามงานวิจัยส่วนใหญ่มักศึกษาผลของสารดังกล่าวร่วมกับสารเพิ่มความเสถียรอื่นๆ ภายใต้สภาวะที่น้ำยาชุบมีความเป็นกรดหรือด่างมาก (Ashassi-Sorkhabi et al. 2004, Balacaju et al. 2007) ดังนั้นงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาผลของสารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าว ในสภาวะที่ไม่มีการเติมสารเพิ่มความเสถียรภาพอื่นๆ ในระบบที่ pH เท่ากับ 6 และ 7 ที่อุณหภูมิ 70 °C เพื่อเป็นอีกทางเลือกหนึ่งสำหรับการเลือกใช้งานน้ำยาชุบที่มีสภาวะเป็นกลาง นอกจากนี้ที่สภาวะดังกล่าวการเปลี่ยนแปลงของ pH เกิดขึ้นน้อยกว่าการใช้น้ำยาชุบที่เป็นด่างมาก ทำให้การควบคุมระบบที่เลือกใช้ในการศึกษาครั้งนี้ทำได้ง่ายกว่าและยังประหยัดกว่าอีกด้วย

สารเคมี เครื่องมือและวิธีการทดลอง

1. สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ประกอบด้วย นิกเกิลซัลเฟตเฮปตาไฮเดรต ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Fluka), โซเดียมไฮโปฟอสไฟท์โมโนไฮเดรต ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Fluka), ไตรโซเดียมซัลเฟตไตรไฮเดรต ($\text{Na}_3\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HBD), ไกลซีน ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, Fluka), แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH , Lab-Scan), กรดไฮโดรคลอริก (HCl , Lab-Scan) และ โซเดียมคลอไรด์ (NaCl , Carlo Erba)

2. เครื่องมือ

เครื่องมือที่ใช้มีดังนี้ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM, JSM-5800 LV), dispersive X-ray spectroscopy (EDS, Oxford ISIS 300) และเครื่องวัดความต้านทานการกัดกร่อน (AUTOLAB PGSTAT 30)

3. วิธีการทดลอง

1) เตรียมน้ำยาชุบเคลือบผิวปริมาตร 350 mL ในบีกเกอร์ขนาด 600 mL โดยความเข้มข้นและเงื่อนไขทั้งหมดที่ใช้แสดงดังตารางที่ 1

2) ให้ความร้อนแก่น้ำยาชุบจนอุณหภูมิเป็น 70 °C และปรับ pH ของน้ำยาชุบด้วยสารละลาย NH_4OH เจือจางให้ได้ pH ตามที่ต้องการ ระหว่างการทดลองสารละลายถูกคนตลอดเวลาด้วยแท่งแม่เหล็ก

3) นำเหล็กกล้าคาร์บอนดำขนาด $6 \times 6 \text{ cm}^2$ ที่ใช้เป็นผิวรองรับมาทำความสะอาดและกัดด้วยกรด HCl เข้มข้น 2M เป็นเวลา 5 นาที หลังจากนั้นจึงล้างด้วยน้ำ อะซิโตนและทำให้แห้ง

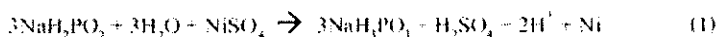
4) นำผิวรองรับที่ผ่านการเตรียมผิวแล้วมาชุบในน้ำยาที่เตรียมไว้ในข้อ 2) ให้ได้ความหนาประมาณ 10 μm และระหว่างการชุบเคลือบผิว pH ของน้ำยาชุบจะลดลงให้ปรับ pH ของน้ำยาชุบด้วยสารละลาย NH_4OH เจือจาง เนื่องจากสารละลาย NH_4OH เจือจางไม่ส่งผลต่อเสถียรภาพของน้ำยาชุบมากนักกล่าวคือแอมโมเนียจะทำหน้าที่เป็นบัฟเฟอร์บัฟเฟอร์โลหะนิกเกิล แต่แอมโมเนียที่หยดนั้นน้อยมากทำให้น้ำยาชุบไม่เกิดการตกตะกอน การวิจัยครั้งนี้ไม่เลือกใช้สารละลาย NaOH เนื่องจากไอออน Ni^{2+} จะทำปฏิกิริยากับไอออน OH^- เกิดตะกอนของ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ส่งผลให้น้ำยาชุบไม่สามารถใช้งานได้อีกต่อไป

5) หลังจากชุบเคลือบผิวเสร็จแล้ว นำผิวเคลือบที่เตรียมได้มาล้างด้วย น้ำ อะซิโตนและทำให้แห้ง ก่อนที่จะนำไปศึกษาสมบัติต่างๆ

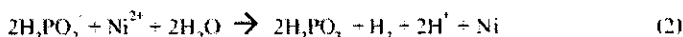
ผลการวิจัยและอภิปรายผล

1. ลักษณะทางสัณฐานและองค์ประกอบของผิวเคลือบ

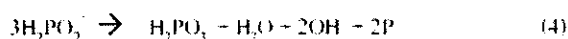
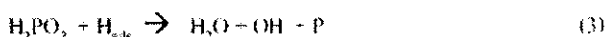
เมื่อทำการชุบเคลือบผิวรองรับเหล็กกล้าคาร์บอนดำด้วยน้ำยาชุบที่มีองค์ประกอบและเงื่อนไขการชุบเคลือบดังกล่าวแล้วข้างต้น ระหว่างการชุบเคลือบผิวจะเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ดังนี้ (Riddell, 1991)



หรือ



และปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นๆ ดังนี้

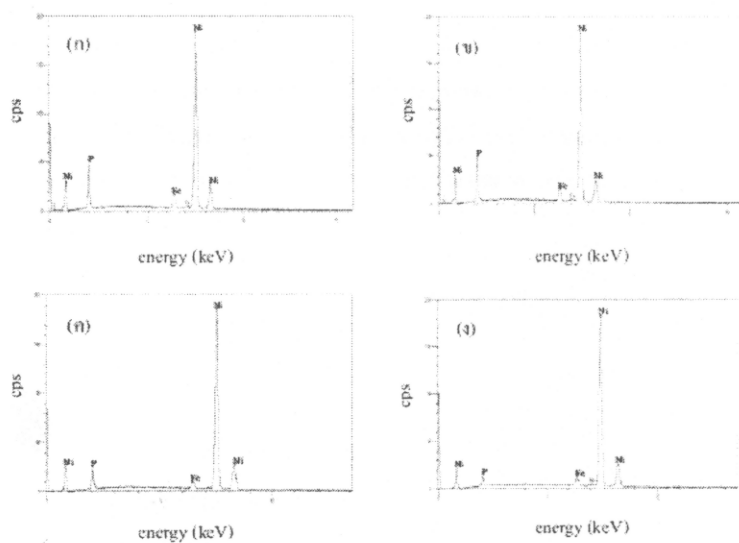


ปฏิกิริยาทั้งหมดจะเกิดขึ้นหรือมๆ กัน ดังนั้นปริมาณของ Ni และ P ที่เข้าเคลือบจะขึ้นกับองค์ประกอบของน้ำยาชุบ pH และอุณหภูมิ ซึ่งภายใต้เงื่อนไขต่างๆ ไปในการศึกษาพบว่าปฏิกิริยาที่ (3) และ (4) จะเกิดได้ช้ากว่าปฏิกิริยาที่ (1) หรือ (2) มาก ดังนั้นปริมาณ P ในผิวเคลือบจะเพิ่มขึ้นเมื่อ pH ของน้ำยาชุบลดลง ซึ่งจะเห็นได้จากข้อมูลที่แสดงในตารางที่ 2 เมื่อนำผิวเคลือบที่ได้ไปวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบด้วยเครื่อง energy dispersive spectroscopy ดังแสดงในรูปที่ 1

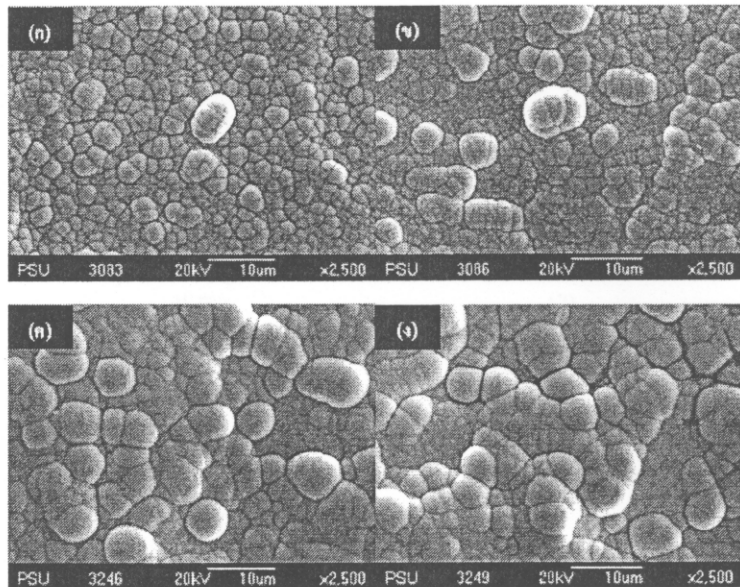
เมื่อนำผิวเคลือบที่เตรียมได้มาศึกษาลักษณะทางสัณฐานของผิวเคลือบด้วย SEM ดังแสดงในรูปที่ 2 พบว่า ขนาดเกรนของผิวเคลือบที่เตรียมจากน้ำยาชุบ A เล็กกว่าเกรนของผิวเคลือบที่เตรียมได้จากน้ำยาชุบ B โดยผิวเคลือบที่เตรียมจากน้ำยาชุบ A มีขนาดเกรนเฉลี่ยเมื่อวิเคราะห์ด้วย SEM ประมาณ 2.22 และ 2.80 μm เมื่อเตรียมที่ pH เท่ากับ 6 และ 7 ตามลำดับ ในขณะที่ผิวเคลือบที่เตรียมจากน้ำยาชุบ B มีขนาดเกรนเฉลี่ยที่ใกล้เคียงกันประมาณ 4.77 μm เมื่อเตรียมที่ pH เท่ากับ 6 และ 7 และจากการศึกษาพบว่าปริมาณ P ในผิวเคลือบมีความสัมพันธ์กับขนาดเกรนของผิวเคลือบ คือ ผิวเคลือบที่มีปริมาณ P สูงกว่าจะมีขนาดเกรนเฉลี่ยเล็กกว่า ซึ่งจะเห็นได้จากผิวเคลือบที่เตรียมจากน้ำยาชุบ A ซึ่งมีปริมาณ P เป็นองค์ประกอบในผิวเคลือบสูงกว่าผิวเคลือบที่เตรียมจากน้ำยาชุบ B ส่งผลให้ผิวเคลือบที่เตรียมจากน้ำยาชุบ A มีขนาดเกรนเฉลี่ยที่เล็กกว่า เนื่องจากเมื่อพิจารณาจากรัศมีอะตอมของธาตุทั้งสอง พบว่ารัศมีอะตอมของ Ni ($r = 1.62 \text{ \AA}$) แคล่ต่างจากรัศมีอะตอมของ P ($r = 1.23 \text{ \AA}$) ดังนั้น เมื่อ P เข้าแทนที่ Ni ในโครงสร้าง fcc ทำให้โครงสร้างผลึกของ Ni เกิดการบิดเบี้ยวและการเข้าแทนที่ของ P เหล่านี้จะทำให้เกิดแรงหน่วงที่ด้านการโคของเกรน ทำให้การโคของเกรนถูกยับยั้ง (Lu et al. 2002)

ตารางที่ 1 แสดงองค์ประกอบของน้ำยาชุบและเงื่อนไขที่ใช้ในการชุบเคลือบผิว

องค์ประกอบของน้ำยาชุบและเงื่อนไข	A	B
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g/L)	14.04	14.04
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (g/L)	17.70	17.70
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g/L)	29.41	-
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (g/L)	-	7.51
อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)	70	70
pH	6-7	6-7



รูปที่ 1 แสดงข้อมูลจาก EDS ของผิวเคลือบจากน้ำยาชุบเงินไขต่างๆ โดยใช้ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อน (ก) pH 6 และ (ข) pH 7 และเมื่อใช้ $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อน (ค) pH 6 และ (ง) pH 7



รูปที่ 2 แสดงรูปร่างและขนาดเกรนของผิวเคลือบจากน้ำยาชุบเงินไขต่างๆ โดยใช้ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อน (ก) pH 6 และ (ข) pH 7 และเมื่อใช้ $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อน (ค) pH 6 และ (ง) pH 7

2. ความต้านทานการกัดกร่อน

ความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบที่เตรียมได้จะถูกทดสอบในสารละลาย 5 wt% NaCl โดยชิ้นงานที่นำมาทดสอบมีพื้นที่สัมผัสสารละลาย $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ซึ่งผลการวัดโพลาไรเซชันแสดงดังรูปที่ 3

อัตราการกัดกร่อน (CR) สามารถคำนวณได้จากกฎของฟาราเดย์ ตามสมการที่ (5) (Balaraju et al, 2006) และผลการคำนวณแสดงในตารางที่ 2

$$CR = K \left[\frac{i_{corr}}{\rho_{Ni-P}} \right] EW_{Ni-P} \quad (5)$$

เมื่อ CR คือ อัตราการกัดกร่อนของผิวเคลือบ (mm/year)

K คือ ค่าคงที่ ($3.27 \times 10^3 \text{ mmg}/\mu\text{A.cm.year}$)

i_{corr} คือ ความหนาแน่นของกระแสกัดกร่อน

ρ_{Ni-P} คือ ความหนาแน่นของผิวเคลือบที่เตรียมได้

EW_{Ni-P} คือ น้ำหนักสมมูลของผิวเคลือบที่เตรียมได้ ซึ่งสามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ในสมการที่ (6)

$$EW_{Ni-P} = \frac{w_{Ni} x w_P}{[(f_{Ni} x w_P) + (f_P x w_{Ni})]} \quad (6)$$

เมื่อ w_{Ni} และ w_P คือ น้ำหนักสมมูลของโลหะ Ni และ P ตามลำดับ ซึ่งสามารถหาได้จากสมการที่ (7)

f_{Ni} และ f_P คือ สัดส่วนของ Ni และ P ในผิวเคลือบเมื่อ $(f_{Ni} + f_P = 1)$

$$w = \frac{e}{n} \quad (7)$$

เมื่อ e คือ น้ำหนักอะตอม

n คือ วาเลนซ์ของแต่ละธาตุ

$$f_{Ni} = \frac{Ni(\text{wt}\%)}{[(Ni(\text{wt}\%) + P(\text{wt}\%))]} \quad (8)$$

$$f_P = \frac{P(\text{wt}\%)}{[(Ni(\text{wt}\%) + P(\text{wt}\%))]} \quad (9)$$

เมื่อ Ni(wt%) คือ ร้อยละ โดยน้ำหนักของโลหะนิกเกิลในผิวเคลือบ

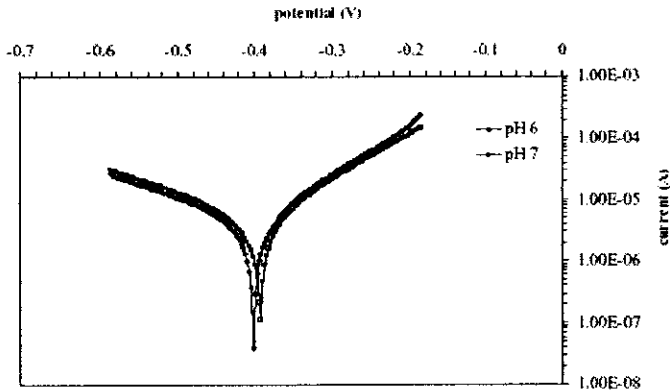
P(wt%) คือ ร้อยละ โดยน้ำหนักของฟอสฟอรัสในผิวเคลือบ

และความหนาแน่นของผิวเคลือบสามารถคำนวณได้จาก

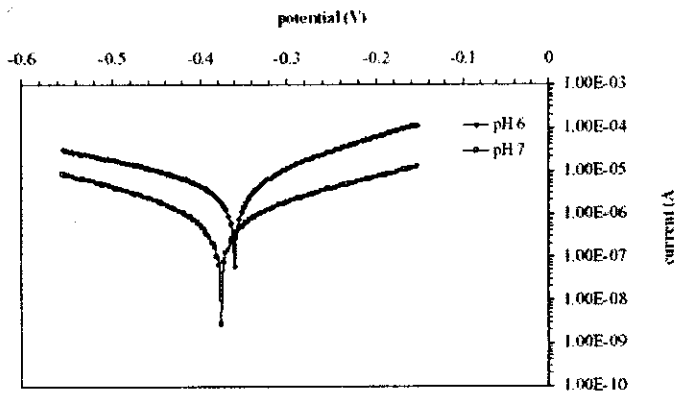
$$\rho_{Ni-P} = \frac{\rho_{Ni} \times \rho_P}{[(f_{Ni} \times \rho_P) + (f_P \times \rho_{Ni})]} \quad (10)$$

เมื่อ ρ_{Ni} และ ρ_P คือ ความหนาแน่นของ Ni (8.908 g/cm³) และ P (1.83 g/cm³) ตามลำดับ

จากข้อมูลที่ได้จากการศึกษาครั้งนี้ พบว่า ความหนาแน่นของกระแสการกัดกร่อนลดลงและศักย์ไฟฟ้าของการกัดกร่อนเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว (ความต้านทานการกัดกร่อนเพิ่มขึ้น) เมื่อผิวเคลือบมีปริมาณ P เป็นองค์ประกอบ 1.71 wt% ในขณะที่ผิวเคลือบที่มีปริมาณ P เป็นองค์ประกอบตั้งแต่ 3.48-6.73 wt% นั้นมีความหนาแน่นของกระแสการกัดกร่อนและศักย์ไฟฟ้าของการกัดกร่อนที่ใกล้เคียงกัน ทั้งนี้ อาจจะเนื่องมาจากผิวเคลือบที่มีปริมาณ P เป็นองค์ประกอบ 1.71 wt% มีความหนาแน่นของผิวเคลือบสูงทำให้สารละลายเข้าไปกัดกร่อนได้ยากกว่าผิวเคลือบที่มีความหนาแน่นต่ำ ทำให้ผิวเคลือบที่มีความหนาแน่นสูงกว่ามีความต้านทานการกัดกร่อนที่ดีกว่า อย่างไรก็ตามยังไม่มีการรายงานผลความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของผิวเคลือบโลหะผสม Ni-P จากการชุบเคลือบผิวด้วยเทคนิคนี้คือความต้านทานการกัดกร่อนมาก่อนซึ่งผู้วิจัยจะได้ทำการศึกษาผลของปัจจัยดังกล่าวอย่างละเอียดต่อไป นอกจากนี้ความแตกต่างของพฤติกรรมการกัดกร่อนของผิวเคลือบยังสามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีการกัดกร่อนแบบดั้งเดิม กล่าวคือ ผิวเคลือบที่ประกอบด้วยเกรนขนาดเล็กจะมีการเร่งให้เกิดเซลล์ไฟฟ้าเคมีเป็นบริเวณเล็กๆ ระหว่างขอบเกรนที่มีเป็นจำนวนมากกับบริเวณพื้นที่ภายในเกรน (Gao et al. 2004) ดังนั้น ผิวเคลือบที่มีเกรนเล็กกว่าจึงมีความต้านทานการกัดกร่อนต่ำกว่าผิวเคลือบที่ประกอบด้วยเกรนที่ใหญ่กว่า



(ก)



(ข)

รูปที่ 3 แสดงกราฟ potentiodynamic polarization ในสารละลาย 5 wt% NaCl ของผิวเคลือบที่เตรียมที่ pH 6 และ 7 เมื่อใช้สารประกอบเชิงซ้อนที่ต่างกัน (ก) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ (ข) $\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_2$

ตารางที่ 2 องค์ประกอบของผิวเคลือบและข้อมูลการกัดกร่อน

น้ำย ชุบ	pH	องค์ประกอบ (wt%)		w_N	w_P	ζ_{sc}	ζ_r	$\rho_{sc,r}$	$EW_{sc,r}$	i_{cor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$-E_{cor}$ (V)	CR (mm/year)
		Ni	P									
A	6	93.27	6.73	29.35	6.19	0.9327	0.0673	7.07	23.45	5.213	0.401	5.65×10^{-2}
	7	93.31	6.69			0.9331	0.0669	7.08	23.47	5.371	0.400	5.82×10^{-2}
B	6	96.52	3.48	29.35	6.19	0.9652	0.0348	7.89	25.97	5.389	0.361	5.86×10^{-2}
	7	98.29	1.71			0.9829	0.0171	8.36	27.60	1.470	0.338	1.59×10^{-2}

(อัตราการกัดกร่อนของผิวขงรูป = 1.902×10^{-1} mm/year)

สรุปผลการวิจัย

จากข้อมูลที่ได้จากการศึกษาข้างต้นสามารถสรุปได้ว่า

1. ปริมาณ P ในผิวเคลือบที่เตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อนเปลี่ยนแปลงตาม pH น้อยมาก ในขณะที่ผิวเคลือบที่เตรียมจากน้ำยาชุบที่ใช้ $\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อนนั้นปริมาณ P ในผิวเคลือบจะเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนเมื่อ pH เปลี่ยนแปลง

2. ความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบในการศึกษาครั้งนี้ขึ้นกับความหนาแน่นของผิวเคลือบ กล่าวคือ ผิวเคลือบที่มีความหนาแน่นสูงกว่าจะมีความต้านทานการกัดกร่อนดีกว่า และผิวเคลือบที่ประกอบด้วยเกรนขนาดใหญ่จะมีความต้านทานการกัดกร่อนสูงกว่าผิวเคลือบที่ประกอบด้วยเกรนขนาดเล็ก

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ที่ได้สนับสนุนทุนวิจัยในครั้งนี้ ภายใต้โครงการวิจัย สัญญาเลขที่ SC150200200190S และขอขอบคุณนางสาวจุฬารัตน์ ไชทองกัมและนายอภิชาติ บวงวิทย์ ที่ได้ช่วยเตรียมผิวเคลือบในงานวิจัยนี้

เอกสารอ้างอิง

- Ashassi-Sorkhabi, H. and Rafizadeh, S.H. (2004). Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni-P alloy deposits. *Surface and Coatings Technology*, 176: 318-326.
- Balamju, J.N., Jahan, S.M., Jain, A. and Rajam, K.S. (2007). Structure and phase transformation behavior of electroless Ni-P alloys containing tin and tungsten. *Journal of Alloys and Compounds*, 436: 319-327.
- Balaraju, J.N., Selvi, V.E., Grips, V.K.W. and Rajam, K.S. (2006). Electrochemical studies on electroless ternary and quaternary Ni-P based alloys. *Electrochimica Acta*, 52: 1064-1074.
- Gao, Y., Zheng, Z.J., Zhu, M. and Luo, C.P. (2004). Corrosion resistance of electrolessly deposited Ni-P and Ni-W-P alloys with various structures. *Materials Science and Engineering A*, 381: 98-103.
- Gawrilov, G.G. (1979) *Chemical (electroless) nickel-plating*. Great Britain: Portcullis Press. 18-23.
- Lu, G. and Zangari, G. (2002). Corrosion resistance of ternary Ni-P based alloys in sulfuric acid solutions. *Electrochimica Acta*, 47: 2969-2979.
- Riedel, W. (1991). *Electroless nickel plating*. Hertfordshire: Finishing Publications Ltd. 17-205.



ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ-สกุล สุเมธา สุวรรณบูรณ์
ที่อยู่ปัจจุบัน 3/1 หมู่ 4 ตำบลบ่อแดง อำเภอสทิงพระ จังหวัดสงขลา 90190
ที่ทำงานปัจจุบัน หลักสูตรวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90112
ตำแหน่งหน้าที่ปัจจุบัน ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ระดับ 7

ประสบการณ์ทำงาน

พ.ศ. 2540-ปัจจุบัน หลักสูตรวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90112

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2549 Ph.D (Materials Chemistry) UNIVERSITE MONTPELLIER 2, France
พ.ศ. 2543 วศ.ม. (เทคโนโลยีวัสดุ) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
พ.ศ. 2540 วท.บ. (เคมี) เกียรตินิยม มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ผลงานตีพิมพ์ (5 ปีย้อนหลัง)

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

1. Rattana T, **Suwanboon S**, Amornpitoksuk P, Haidoux A, Limsuwan P. Improvement of optical properties of nanocrystalline Fe-doped ZnO powders through precipitation method from citrate-modified zinc nitrate solution. *J Alloys Cpd* 2009; **480(2)**: 603-607.
2. Amornpitoksuk P, **Suwanboon S**. Synthesis, characterization and thermal study of CoSb₂ semiconductor by mechanical alloying. *J Alloys Cpd* 2009; **473(1-2)**: 373-375.
3. Rattana T, Amornpitoksuk P, Rattana T, **Suwanboon S**. The wide band gap of highly oriented nanocrystalline Al doped ZnO thin films from sol-gel dip coating. *J Alloys Cpd* 2009; **470(1-2)**: 408-412.
4. Amornpitoksuk P, **Suwanboon S**. Correlation of milling time on formation of TiCoSb phase by mechanical alloying. *J Alloys Cpd* 2008; **462(1-2)**: 267-270.
5. **Suwanboon S**, Amornpitoksuk P, Haidoux A, Tedenac J.C. Structural and optical properties of undoped and aluminium doped zinc oxide nanoparticles via precipitation method at low temperature. *J Alloys Cpd* 2008; **462(1-2)**: 335-339.
6. **Suwanboon S**. Structural and optical properties of nanocrystalline ZnO powder from sol-gel method. *Science Asia* 2008; **34(1)**: 31-34.

7. Mezy A, Gerardin C, Tichit D, Ravot D, **Suwanboon S**, Tedenac J.C. Morphology control of ZnO nanostructure. *J Ceram Soc Jpn* 2008; **116(1351)**: 369-373.
8. **Suwanboon S**, Rattana T, Rattana T. Fabrication and properties of nanocrystalline zinc oxide thin film prepared by sol-gel method. *Songklanakarin J Sci Technol* 2008; **30(1)**: 65-69.
9. **Suwanboon S**, Chukamnerd S, Anglong U. Morphological control and optical properties of nanocrystalline ZnO powder from precipitation method. *Songklanakarin J Sci Technol* 2007; **29(6)**: 1563-1570.

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับชาติ

1. **Suwanboon S**. Effect of complexing agent on morphology and corrosion resistance of electroless Ni-P coating. *KKU science Journal* 2009; **37(1)**: 74-82.
2. **Suwanboon S**, Rattana T, Rattana T. Effects of Al and Mn dopant on structural and optical properties of ZnO thin film prepared by sol-gel route. *Walailak J Sci & Tech* 2007; **4(1)**: 111-121.

บทความปริทัศน์ในวารสารวิชาการระดับชาติ

1. **Suwanboon S**. The properties of nanostructured ZnO thin film via sol-gel coating. *Naresuan University Journal*. 2008; **16(2)**: 173-180.
2. สุเมธา สุวรรณบุรณ์. การเตรียมอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการบดและการตกตะกอน. *วารสารวิทยาศาสตร์ มข.* 2007; **35(4)**: 215-221.

ผลงานวิชาการอื่นๆ (เช่น Proceeding)

1. Rattana T, Limsuwan P, **Suwanboon S**. Synthesis and characterization of nanocrystalline Fe doped ZnO powders from precipitation method. International Conference on Science, Technology and Innovation for Sustainable Well-Being, 23-24 July 2009, Khon Kaen, Thailand.
2. Samaele N, **Suwanboon S**, Amornpitoksuk P. Potential of SDS in morphological control of ZnO particles. 6th The International Congress for Innovation in Chemistry, 3-6 May 2009, Chonburi, Thailand.
3. Thongsuriwong K, **Suwanboon S**, Amornpitoksuk P. Effect of aminoalcohols (MEA, DEA and TEA) on morphological control of ZnO particles. 6th The International Congress for Innovation in Chemistry, 3-6 May 2009, Chonburi, Thailand.

4. Thongsuriwong K, Amornpitoksuk P, **Suwanboon S**. The effect of aminoalcohols (MEA, DEA and TEA) on morphological control of nanocrystalline ZnO particles. 12th National Graduate Research Conference, 12-13 February 2009, Khon Kaen, Thailand.
5. Rattana T, **Suwanboon S**, Limsuwan P. Influence of Mn doping concentration on properties of nanocrystalline ZnO prepared by precipitation method. Pure and Applied Chemistry International Conference, 14-17 January 2009, Phitsanulok, Thailand.
6. **Suwanboon S**, Yaithongkam J. Effect of trisodium citrate dehydrate and glycine on deposited Ni-P characteristics and its corrosion resistance. 34th การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย, 31 ตุลาคม - 2 พฤศจิกายน 2551, กรุงเทพ, ประเทศไทย
7. Rattana T, **Suwanboon S**, Limsuwan P. The physical properties of nanocrystalline ZnO powders prepared by chemical route. 33rd การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย, 18-20 ตุลาคม 2551, นครศรีธรรมราช, ประเทศไทย
8. **Suwanboon S**, Anglong U, Chukamnerd S. Correlation between nanocrystalline ZnO powders synthesized at different reaction temperatures and optical properties. 33rd การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย, 18-20 ตุลาคม 2551, นครศรีธรรมราช, ประเทศไทย
9. **สุเมธา สุวรรณบุรณ์** สมบัติทางแสงของผงซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมกนีเซียมในระดับนาโนเมตร การประชุมวิชาการด้านพลังงาน สิ่งแวดล้อมและวัสดุ, 31 สิงหาคม 2551, กรุงเทพ, ประเทศไทย
10. Bomlai P, Muensit S, **Suwanboon S**. Synthesis of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ nanocrystalline powders by precipitation method. International Conference on Materials for Advanced Technologies, 1-6 July 2007, Suntec, Singapore.
11. Mezy A, Gerardin C, Tichit D, **Suwanboon S**, Ravot D, Tedenac J.C, Bretagnon T, Lefebvre P. Morphology control of ZnO nanomaterials using double hydrophilic block copolymer. Materials Research Symposium, 2005; **901**: 459-464