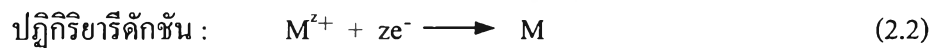
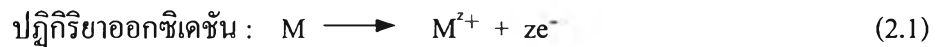


## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

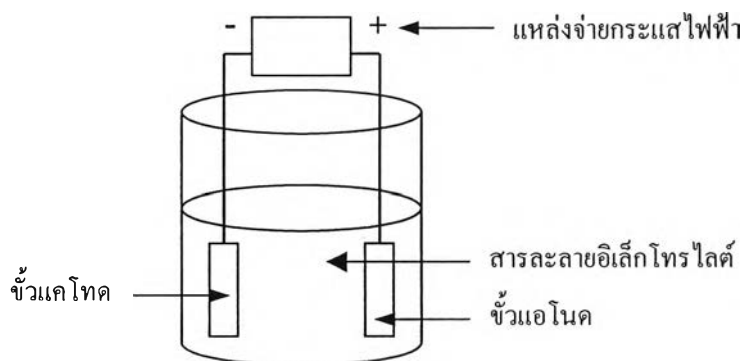
#### 2.1 การชุบเคลือบผิวด้วยไฟฟ้า [4-7]

การชุบเคลือบผิวด้วยไฟฟ้าเป็นกระบวนการพอกพูนโลหะบนชิ้นงาน โดยใช้กระแสไฟฟ้าตรง กระบวนการนี้จัดเป็นเซลล์ไฟฟ้าแบบอิเล็กโทรไลติกที่ต้องให้กระแสไฟฟ้าเข้าไปเพื่อทำให้เกิดฟิล์มของโลหะเคลือบบนชิ้นงาน โดยปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในระบบคือปฏิกิริยาออกซิเดชัน และปฏิกิริยารีดักชัน ดังสมการที่ 2.1 และ 2.2



ส่วนประกอบที่สำคัญของกระบวนการชุบเคลือบผิวด้วยกระแสไฟฟ้า คือ

1. เครื่องกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรง (d.c. power supply)
2. ตัวนำไฟฟ้า (electrical conductor)
3. สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ซึ่งเป็นเกลือของโลหะที่นำไฟฟ้า
4. แคโทด (cathode) ซึ่งเป็นชิ้นงานที่ต้องการชุบเคลือบ
5. แอโนด (anode) ใช้เป็นแผ่นโลหะที่ไม่ละลาย หรือเป็นโลหะชนิดเดียวกับที่เคลือบลงบนชิ้นงานแสดงดังรูปที่ 2.1

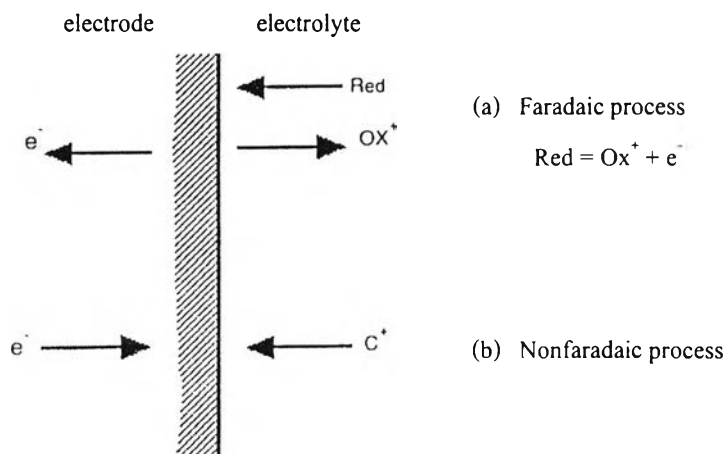


รูปที่ 2.1 การชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า

การชุบเคลือบผิวทำได้โดยต่อชิ้นงานที่ขั้วไฟฟ้าลบ และต่อแอโนดที่ขั้วไฟฟ้าบวกของเครื่องกำเนิดไฟฟ้า จากนั้นผ่านกระแสไฟฟ้าให้ครบวงจรจะเกิดการเคลื่อนที่ของไอออนบวก (cations) และไอออนลบ (anions) ซึ่งเกิดจากการแตกตัวจากเกลือของโลหะในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยที่ไอออนลบจะเคลื่อนที่ไปยังขั้วแอโนดและไอออนบวกจะเคลื่อนที่ไปยังขั้วแคโทด โดยที่แอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันให้อิเล็กตรอน และไอออนบวกของโลหะในสารละลายจะรับอิเล็กตรอนเกิดปฏิกิริยารีดักชันไปเคลือบบนผิวของขั้วแคโทดในภาวะของแข็ง โดยการเคลื่อนที่ของไอออนของสารอิเล็กโทรไลต์จากสารละลายมายังที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าเพื่อเกิดกระบวนการเคลือบผิวของขั้วไฟฟ้า ซึ่งเป็นรอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยจะเกิดกระบวนการที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้ 2 แบบ คือ

1. ถ้าไอออนหรือประจุที่ตรงผิวหน้าขั้วไฟฟ้าสามารถข้ามรอยต่อระหว่างสารละลายกับผิวหน้าขั้วไฟฟ้านั้น และมีปฏิกิริยาของการรับและคายอิเล็กตรอนเกิดขึ้น (ปฏิกิริยารีดอกซ์) ซึ่งเป็นไปตามกฎของฟาราเดย์ จะเรียกกระบวนการที่เกิดขึ้นว่า กระบวนการฟาราเดอิก (Faradaic process) ผลของการเกิดกระบวนการฟาราเดอิกที่ขั้วไฟฟ้า จะทำให้เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้าในวงจรของเซลล์เคมีไฟฟ้านั้นได้ เรียกว่า กระแสฟาราเดอิก (Faradaic current) ดังรูปที่ 2.2 (a)

2. ถ้าไอออนหรือประจุที่ถูกพาไปที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าดูดซับไว้ที่บริเวณรอยต่อของสารละลายกับขั้วไฟฟ้าซึ่งไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้น ประจุที่ถูกดูดซับจะมีการจัดเรียงตัวตรงบริเวณรอยต่อนั้น ในระหว่างการเกิดการเรียงตัวมีการเปลี่ยนแปลงของกระแสหรือศักย์ไฟฟ้าขึ้นแต่เป็นเพียงชั่วขณะที่การเรียงตัวยังไม่ยุติ เรียกกระบวนการที่เกิดขึ้นนี้ว่า กระบวนการนอนฟาราเดอิก (Nonfaradaic process) กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นชั่วขณะเรียกว่า กระแสไฟฟ้านอนฟาราเดอิก (Nonfaradaic current) ดังรูปที่ 2.2 (b)



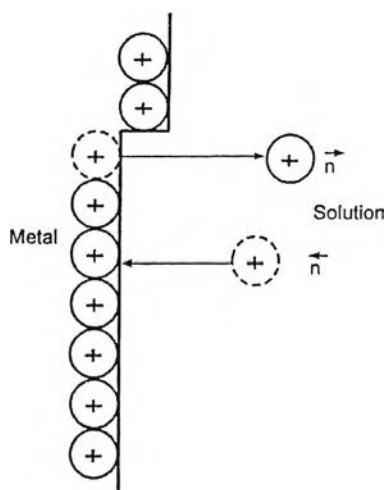
รูปที่ 2.2 กระบวนการที่ขั้วไฟฟ้า [4]

เมื่อจุ่มโลหะ (M) ลงในสารละลายเกลือของโลหะ (MA) จะทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะ ( $M^{Z+}$ ) ระหว่าง 2 เฟสที่บริเวณผิวสัมผัสของโลหะกับสารละลาย โดยจะเกิดการเคลื่อนที่ของไอออนเข้าหา หรือออกจากผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ซึ่งไอออนของโลหะจะเคลื่อนที่ออกจากแลตทิซของผลึก (crystal lattice) ที่ขั้วไฟฟ้าเข้าไปในสารละลาย และไอออนโลหะในสารละลายจะผ่านเข้าไปในแลตทิซของผลึกที่ขั้วไฟฟ้างดรูปที่ 2.2 ซึ่งในช่วงแรกความเร็วในการเคลื่อนที่ของไอออนจะเกิดไม่เท่ากัน โดยที่ปฏิกิริยาหนึ่งจะเกิดเร็วกว่าอีกปฏิกิริยาหนึ่ง ถ้าไอออนของโลหะเคลื่อนที่เข้าออกจากผิวหน้าของขั้วไฟฟ้ามากกว่าที่ไอออนของโลหะเคลื่อนที่เข้าสู่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า จะทำให้มีอิเล็กตรอนจำนวนมากอยู่บนโลหะและโลหะจะมีประจุเป็นลบ ( $q_m^-$ ) โดยจะมีการจัดเรียงตัวใหม่ของไอออนบนโลหะและในสารละลาย ซึ่งประจุลบบนโลหะจะดึงดูดไอออนประจุบวกในสารละลายและผลักไอออนประจุลบ ( $A^{Z-}$ ) ทำให้มีไอออนบวกจำนวนมากในสารละลายมาอยู่ที่บริเวณผิวสัมผัสของโลหะกับสารละลาย จะส่งผลให้บริเวณผิวสัมผัสในสารละลายมีประจุเป็นบวก ( $q_m^+$ ) โดยที่ประจุบวกที่บริเวณผิวสัมผัสในสารละลายจะทำให้อัตราการเคลื่อนที่ของไอออนโลหะออกจากขั้วไฟฟ้าลดลง และเร่งอัตราการเคลื่อนที่ของไอออนเข้าสู่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า หลังจากนั้นปฏิกิริยาจะดำเนินไปจนเข้าสู่ภาวะสมดุล โดยจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันเท่ากับปฏิกิริยาออกซิเดชัน ที่ภาวะสมดุลจำนวนไอออนของโลหะที่เคลื่อนที่เข้าสู่สารละลายจะเท่ากับจำนวนไอออนที่เคลื่อนที่เข้าสู่แลตทิซที่ขั้วไฟฟ้า ดังสมการที่ 2.3

$$q_m = -q_s \quad (2.3)$$

โดยที่  $q_m$  คือ จำนวนไอออนในโลหะ

$q_s$  คือ จำนวนไอออนในสารละลาย



รูปที่ 2.3 ผิวสัมผัสของโลหะกับสารละลาย [5]

การเคลื่อนที่ของประจุที่ผิวสัมผัส ทำให้เกิดความแตกต่างของค่าศักย์ไฟฟ้า ดังสมการ  
ที่ 2.4

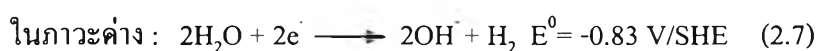
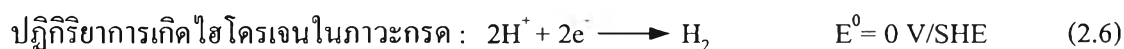
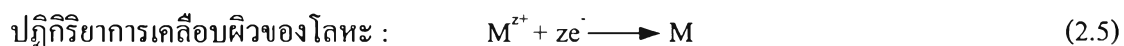
$$\Delta\phi(M, S) = \phi_M - \phi_S \quad (2.4)$$

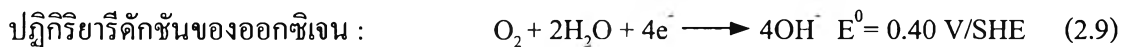
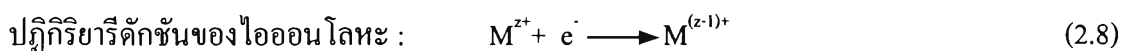
โดยที่  $\Delta\phi(M, S)$  คือ ความต่างศักย์ที่ผิวโลหะและสารละลาย

$\phi_M$  คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าของโลหะ

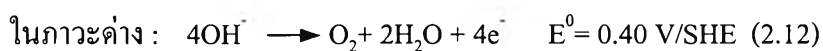
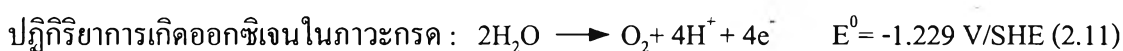
$\phi_S$  คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลาย

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วแคโทด และแอโนดมีหลายชนิดขึ้นกับองค์ประกอบในสารละลาย อิเล็กโทรไลต์ แต่ละชนิดจะเกิดขึ้นภายใต้ศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกัน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วแคโทด มีดังนี้

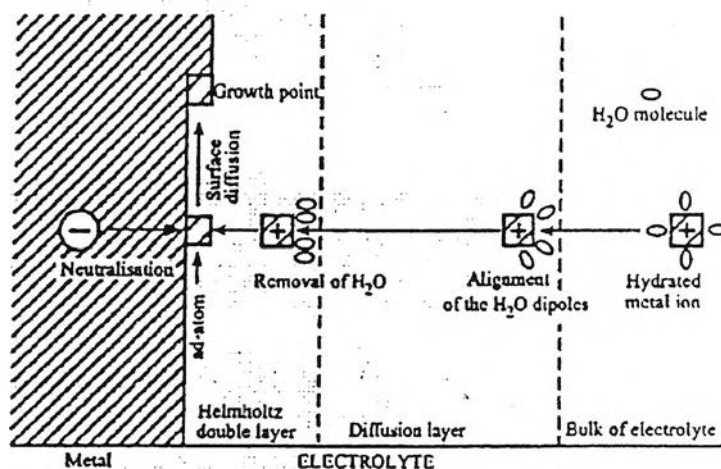




ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนดขึ้นอยู่กับชนิดของขั้วแอโนด ซึ่งอาจเป็นขั้วแอโนดที่ไม่ละลายหรือเป็นขั้วแอโนดที่ละลายได้ ในกรณีที่แอโนดที่ละลายได้จะเกิดปฏิกิริยาดังนี้



การพอกพูนของไอออนโลหะบนผิวแคโทดเกิดจากไอออนของน้ำในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะเคลื่อนที่ไปยังแคโทด โดยโมเลกุลของน้ำจะมีลักษณะเป็นแรงไดโพล (dipole) ซึ่งไอออนเหล่านี้จะถูกตรึงอยู่ใกล้ๆ ผิวของโลหะเนื่องจากแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต (electrostatic attraction) ทำให้เกิด electric double layer ดังรูปที่ 2.4 โดยที่ไอออนของโลหะที่มีน้ำล้อมรอบ (hydrated metal) จะเคลื่อนที่เข้าไปบริเวณที่ใกล้กับผิวแคโทด (double layer) และหาตำแหน่งแลตทิซที่ผิวแคโทด จากนั้นจะปล่อยโมเลกุลของน้ำ (dehydration) หรือไอออนโลหะเชิงซ้อน โดยไอออนของโลหะจะรับอิเล็กตรอนกลายเป็นอะตอมถูกดูดซับที่แคโทดและจะรวมตัวกันในแลตทิซเป็นเกิดผลึก



รูปที่ 2.4 การเข้าเคลือบผิวของไอออนโลหะ [6]

## 2.2 จลนพลศาสตร์ในการเกิดปฏิกิริยาของการเคลือบผิวโลหะ [4-5, 8-9]

กระบวนการชุบเคลือบผิวด้วยโลหะโดยใช้ไฟฟ้า เริ่มต้นจะเกิดทั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชัน โดยที่ปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดจะเกิดไม่เท่ากัน แต่เมื่อถึงภาวะหนึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเท่ากัน ซึ่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดจะเกิดเร็วมากจนการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นไม่สามารถวัดได้ในกรณีที่ปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดเร็วกว่าปฏิกิริยารีดักชัน ชิ้นงานโลหะจะมีประจุเป็นลบเมื่อเทียบกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และในกรณีที่ปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดช้ากว่าปฏิกิริยารีดักชัน ชิ้นงานโลหะจะมีประจุเป็นบวกเมื่อเทียบกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรดกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรดหรือศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน

ในการชุบเคลือบผิวด้วยโลหะ สามารถคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการชุบเคลือบจากสมการของเนิร์นสต์ (Nernst's equation) ดังสมการที่ 2.13

$$E_1 = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a^{z+} \quad (2.13)$$

โดยที่  $E_1$  คือ ศักย์ขั้วไฟฟ้า (V)

$E^0$  คือ ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (V)

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (8,314 J/K)

T คือ อุณหภูมิ (K)

z คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา (equiv./mole)

F คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (96,500 C/equiv.)

$a^{z+}$  คือ แอกทิวิตีของปฏิกิริยา

สมการที่ (2.13) เป็นสมการที่ใช้ในกระบวนการย้อนกลับได้ โดยค่าศักย์ไฟฟ้าที่คำนวณได้จะเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าที่ภาวะสมดุล ภายใต้สมมุติฐานว่าอัตราการละลายออกของโลหะและอัตราการเข้าเคลือบจะเท่ากัน ซึ่งถ้าอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันไม่เท่ากันจะเกิดโพลาไรเซชัน ส่วนศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดขึ้นอยู่กับปริมาณกระแสไฟฟ้า โดยเมื่อกระแสไฟฟ้าไหลผ่านขั้วไฟฟ้าในเซลล์ไฟฟ้าเคมี ทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนไปจากค่าศักย์ไฟฟ้าที่ภาวะสมดุล เรียกว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (overpotential :  $\eta$ ) ดังสมการที่ 2.14

$$\eta = E(I) - E \quad (2.14)$$

โดยที่  $E(I)$  คือ ศักย์ไฟฟ้าที่มีการจ่ายกระแสไฟฟ้า (V)

$E$  คือ ศักย์ขั้วไฟฟ้า (V)

ในทางปฏิบัติ การเข้าเคลือบผิวของโลหะเป็นกระบวนการแบบย้อนกลับไม่ได้ เนื่องจากมีการจ่ายกระแสไฟฟ้าให้แก่ระบบ ทำให้ระบบเกิดการเบี่ยงเบนจากสมดุลศักย์ไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรด ซึ่งทำให้อัตราการละลายออกของโลหะไม่เท่ากับอัตราการเข้าเคลือบ ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าจะแสดงดังสมการที่ 2.15

$$E_2 = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a^{z+} + \eta \quad (2.15)$$

โดยที่  $E_2$  คือ ศักย์ขั้วไฟฟ้าของกระบวนการแบบผันกลับไม่ได้ (V)

ถ้าค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินมีค่าน้อยกว่าศูนย์ จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันขึ้นที่ขั้วแคโทด และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนด กระแสไฟฟ้ามีค่าเท่ากับ

$$i = -i_0 e^{-\alpha_z \eta} \quad (2.16)$$

โดยที่  $i$  คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ขั้วแคโทด (Cathodic current density :  $A/cm^2$ )

$i_0$  คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนที่ภาวะมาตรฐาน (Exchange current density :  $A/cm^2$ )

$\alpha$  คือ transfer coefficient ของปฏิกิริยารีดักชัน

$f$  คือ  $F/RT$  ( $38.94 V^{-1}$ )

ในการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าต้องให้แรงดันไฟฟ้าแก่ระบบเพื่อชนะความต้านทานที่เกิดขึ้น ซึ่งมีค่าเท่ากับผลรวมของค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน การเบี่ยงเบนของศักย์ไฟฟ้าส่งผลให้เกิดโพลาไรเซชัน จะทำให้เกิดความต้านทานการเข้าเคลือบของไอออนต่างๆที่ขั้วแคโทด โดยโพลาไรเซชันแบ่งเป็น 3 ชนิดดังนี้

1. โพลาริเซชันเนื่องจากพลังงานกระตุ้น (activation polarization :  $\eta_a$ ) เป็นพลังงานที่ใช้ในการขับเคลื่อนไอออนของโลหะผ่านผิวสัมผัสระหว่างขั้วไฟฟ้าและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และเกิดการรับอิเล็กตรอนกลายเป็นโลหะเกาะที่ขั้วแคโทด นอกจากนี้ยังเป็นพลังงานที่ใช้ในการ hydration และ dehydration ของไอออน และพลังงานที่ใช้ในการเกิดผลึกโลหะหรือ โมเลกุลของแก๊ส ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\eta_a$  กับอัตราการเกิดปฏิกิริยา เป็นดังนี้

$$\eta_a = \pm \beta \log \frac{i}{i_0} \quad (2.17)$$

โดยที่  $\beta$  คือ ค่าคงที่ทาเฟล (Tafel constant : V)

2. โพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น (concentration polarization :  $\eta_c$ ) ถ้าการเคลื่อนที่ของไอออนโลหะจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์มาที่ผิวของขั้วแคโทดเกิดขึ้นในอัตราที่ช้ากว่าอัตราการเคลือบผิวของโลหะที่แคโทด จะทำให้อัตราการเคลือบผิวมีจำกัด ถ้าต้องการให้อัตราการเคลือบผิวเพิ่มขึ้นสามารถทำได้โดยการเพิ่มแรงดันไฟฟ้าให้กับระบบ แรงดันไฟฟ้าที่เพิ่มเข้าไปคือ โพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น พิจารณาสมการของเนินสต์ ในกรณีที่สารละลายอิเล็กโทรไลต์มีความเข้มข้นต่ำ ศักย์ไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ( $E_1$ ) มีความเข้มข้นไอออนโลหะ เท่ากับ  $C_b$

$$E_1 = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_b \quad (2.18)$$

โดยที่  $C_b$  คือ ความเข้มข้นของไอออนโลหะ ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )

ศักย์ไฟฟ้าที่บริเวณใกล้ผิวขั้วแคโทด ( $E_2$ ) มีความเข้มข้นไอออนโลหะ เท่ากับ  $C_s$

$$E_2 = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_s \quad (2.19)$$



ค่า  $\eta_c$  เท่ากับ  $E_2 - E_1$  ดังนั้น

$$\eta_c = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_s}{C_b} \quad (2.20)$$

ในกรณีที่  $C_s$  มีค่าเข้าใกล้ศูนย์ อัตราการเข้าเคลือบผิวของโลหะจะถูกจำกัดโดยการเคลื่อนที่ของไอออนโลหะ ซึ่งค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ทำให้เกิดภาวะนี้ เรียกว่า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัด (limiting current density) มีค่าเท่ากับ

$$i_L = \frac{zFD C_b}{\delta} \quad (2.21)$$

โดยที่  $i_L$  คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัด ( $A/cm^2$ )

$D$  คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนโลหะ ( $cm^2/s$ )

$\delta$  คือ ระยะทางการแพร่ ( $cm$ )

$z$  คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา (equiv/mol)

$F$  คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (96,500 C/equiv)

จุดที่เกิดค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัดจะทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ การเข้าเคลือบผิวของโลหะ จะถูกควบคุมโดยอัตราการถ่ายโอนมวล (mass transport) ส่งผลให้ไอออนโลหะลดลงเร็วจนถึงบริเวณขั้วจะมีค่าเท่ากับศูนย์

3. โพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน (resistance polarization :  $\eta_r$ ) เกิดจากความต้านทานในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และฟิล์มบางๆที่ขั้วอิเล็กโทรด เช่น ชั้นของออกไซด์ที่ขั้วแอโนด หรือชั้นของฟิล์มของเหลวนำไฟฟ้าบางๆ ที่ขั้วแคโทดทำให้เกิดความต้านทานต่อการเกิดไอออนละลายออกหรือเข้าพอกพูนที่ขั้วอิเล็กโทรด ซึ่งแรงดันไฟฟ้าที่ต้องเพิ่มให้ระบบคือ โพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน

$$\eta_r = IR \quad (2.22)$$

โดยที่  $R$  คือ ความต้านทานของระบบ (Ohm)

การเกิดโพลาไรเซชันของขั้วไฟฟ้าในขณะที่มีการเกิดปฏิกิริยาในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และมีกระบวนการฟาราเดอิกเกิดขึ้น เมื่อมีโพลาไรเซชันเกิดขึ้นจะต้องเพิ่มศักย์ไฟฟ้าแก่ระบบ ดังสมการที่ 2.23

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 - \eta_c - \eta_a - IR \quad (2.23)$$

โดยที่  $E_{\text{cell}}$  คือ ศักย์ไฟฟ้าที่ต้องให้แก่ระบบ (V)

$E_{\text{cell}}^0$  คือ ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของระบบ (V)

$\eta_c$  คือ ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแคโทด (V)

$\eta_a$  คือ ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแอโนด (V)

$IR$  คือ ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินเนื่องจากความต้านทานของ  
สารละลาย (V)

### 2.3 กฎของฟาราเดย์ (Faraday's law) [4, 8]

กฎข้อที่ 1 ปริมาณของผลิตภัณฑ์ (W) ที่ขั้วแอโนดและแคโทด จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณประจุ (Q) ที่เคลื่อนที่ผ่านในสารละลาย

กฎข้อที่ 2 ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปริมาณของประจุค่าหนึ่ง จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับน้ำหนักสมมูลไฟฟ้าเคมี

$$m = \frac{QMw}{zF} = \frac{ItMw}{zF} \quad (2.24)$$

โดยที่  $m$  คือ น้ำหนักของผิวเคลือบ (gram)

$I$  คือ กระแสไฟฟ้า (Ampere)

$t$  คือ เวลา (s)

$Mw$  คือ มวลโมเลกุล

ในทางปฏิบัติประสิทธิภาพในการชุบเคลือบผิวด้วยโลหะมักมีค่าไม่ถึง 100 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากจะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงขึ้นที่ขั้วแคโทด โดยค่าประสิทธิภาพของขั้วแคโทด สามารถหาได้ โดยใช้น้ำหนักผิวเคลือบตามทฤษฎีจากกฎของฟาราเดย์มาคำนวณค่าประสิทธิภาพของขั้วแคโทด ดังสมการที่ 2.25

$$\text{ประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าของขั้วแคโทด (\%)} = \frac{\text{น้ำหนักจริงของผิวเคลือบ (กรัม)}}{\text{น้ำหนักของผิวเคลือบตามทฤษฎี (กรัม)}} \times 100 \quad (2.25)$$

น้ำหนักของผิวเคลือบตามทฤษฎีสามารถคำนวณได้ดังสมการที่ (2.24) แต่ในการชุบเคลือบโลหะผสม ค่า electron stoichiometry ของแต่ละชนิดไม่เท่ากัน จึงต้องใช้น้ำหนักกรัมสมมูลของโลหะผสม (Equivalent weight :  $W_a$ ) ดังนั้นในการคำนวณน้ำหนักของผิวเคลือบโลหะผสมจากกฎฟาราเดย์ จะเป็นดังสมการที่ 2.26

$$W = \frac{ItW_a}{F} \quad (2.26)$$

โดยน้ำหนักกรัมสมมูลของโลหะผสม หาได้ดังสมการที่ 2.27

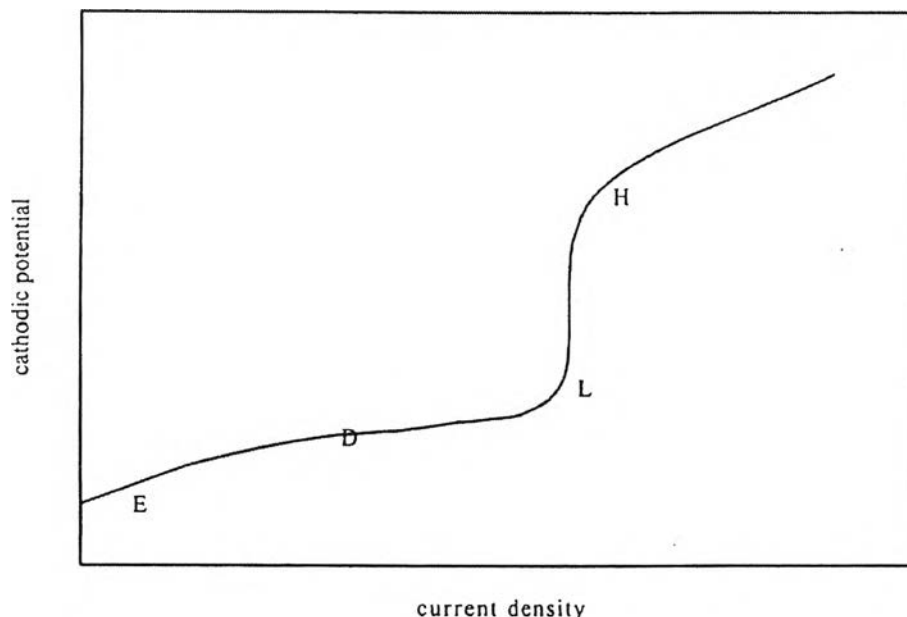
$$W_a = \frac{W_1 W_2}{f_1 W_2 + f_2 W_1} \quad (2.27)$$

โดยที่  $W_a$  คือ น้ำหนักกรัมสมมูลของโลหะผสม  
 $W_1, W_2$  คือ น้ำหนักกรัมสมมูลของโลหะแต่ละชนิด  
 $f_1, f_2$  คือ สัดส่วนของโลหะแต่ละชนิดในผิวเคลือบ

โดย  $W_1$  และ  $W_2$  คำนวณจากอัตราส่วนของน้ำหนักอะตอมของโลหะต่อจำนวนอิเล็กตรอนของโลหะนั้นๆ

$$W_1 = \frac{Mw_1}{z} \quad \text{และ} \quad W_2 = \frac{Mw_2}{z} \quad (2.28)$$

## 2.4 ศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้เกิดการเคลือบผิว [8, 10]



รูปที่ 2.5 ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า [10]

รูปที่ 2.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ศักย์ไฟฟ้าที่จุด E เป็นศักย์ไฟฟ้าสมดุล และยังไม่มีการเคลือบผิวใด ๆ เมื่อกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ศักย์ไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้น และจะเริ่มเกิดโพลาไรเซชัน ซึ่งปริมาณของโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้น เรียกว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน แต่การเคลือบผิวของโลหะยังไม่สามารถเกิดขึ้นได้ ถึงแม้จะมีไอออนโลหะในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เมื่อกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนถึงจุด D การเคลือบผิวจะเกิดขึ้น ศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้ คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าการเคลือบผิว (deposition potential :  $E^d$ ) ในกรณีที่สารละลายอิเล็กโทรไลต์มีโลหะไอออนชนิดเดียว เช่น สังกะสีไอออน จะมีค่า  $E^d$  ของสังกะสี และแก๊สไฮโดรเจน เพราะสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทั่วไปมีน้ำเป็นตัวทำละลาย แต่ถ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีโลหะไอออนมากกว่า 1 ชนิด เช่น สังกะสีและดีบุกไอออน จะมีค่า  $E^d$  ของดีบุกเพิ่มมาอีก ค่า  $E^d$  ของดีบุกจะสูงกว่าสังกะสี ดังนั้นเมื่อค่าศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแคโทดเท่ากับค่า  $E^d$  ของดีบุก โลหะดีบุกจะเกิดการเคลือบผิวก่อน โดยไม่มีสังกะสีเข้าเคลือบด้วยเลยแม้ว่าจะมีสังกะสีไอออนอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ แต่ถ้าปล่อยให้มีการเคลือบผิวต่อไปเรื่อยๆ โดยไม่มีการเติมดีบุกเพิ่มลงไปดีบุกไอออนจะลดลง และทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแคโทดลดลง มีค่าเท่ากับค่า  $E^d$  ของสังกะสี ทำให้สังกะสีเกิดการเคลือบผิวต่อไป

อัตราการเข้าเคลือบจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ในช่วงจุด D ถึงจุด L แต่เมื่อเกินจุด L อัตราจะเพิ่มขึ้นน้อยมาก เนื่องจากอัตราการเคลือบผิวเท่ากับอัตราการแพร่ของโลหะไอออนจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์มาที่ผิวของแคโทด ถ้าต้องการให้อัตราการเคลือบผิวเพิ่มขึ้นต้องให้แรงดัน

ไฟฟ้าจากภายนอกเพิ่มเข้าไป เพื่อบังคับให้โลหะไอออนสามารถเคลื่อนที่จากสารละลาย อิเล็กโทรไลต์มาที่ผิวของขั้วแคโทดได้ในอัตราที่เท่ากับหรือมากกว่าอัตราการเคลือบผิวของโลหะ นั้น กระแสไฟฟ้าที่จุด L คือ ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัด เมื่อศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจนถึง จุด H นอกจากจะมีการเคลือบผิวของโลหะแล้ว จะเกิดแก๊สไฮโดรเจนขึ้นด้วย เพราะศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแคโทดมีค่าถึง  $E^d$  ของแก๊สไฮโดรเจน ทำให้อัตราการเคลือบผิวเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย

2.5 การชุบเคลือบผิวด้วยโลหะผสม [4, 11]

การเคลือบผิวด้วยโลหะผสมเป็นการนำสมบัติของโลหะแต่ละชนิดมาใช้ โดยเป็นการจับคู่โลหะเพื่อให้ได้สมบัติของผิวเคลือบที่ต้องการ ในการชุบเคลือบด้วยโลหะผสมต้องคำนึงถึงปัจจัยหลัก 2 ปัจจัย คือ

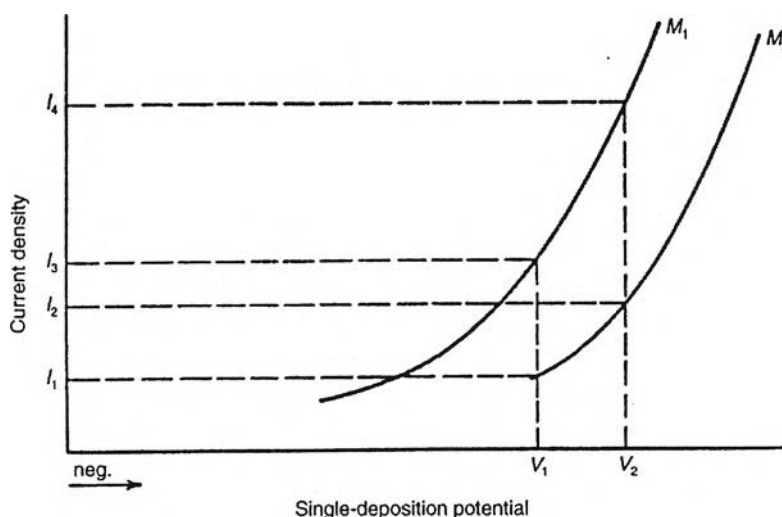
1. โลหะผสมที่ใช้ต้องมีอย่างน้อย 1 ชนิด สามารถเข้าเคลือบด้วยกระแสไฟฟ้าได้
2. โลหะผสมแต่ละตัว ต้องมีค่าศักย์ไฟฟ้าใกล้เคียงกัน โดยการทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้า

ของโลหะผสมมีค่าใกล้เคียงกันทำได้ดังนี้

2.1 ลดความเข้มข้นประจุของโลหะที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าสูงกว่า

2.2 การเติม สารประกอบเชิงซ้อน (complex agent) เพื่อให้เกิด

สารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะ



รูปที่ 2.6 โพลาริเซชันสำหรับการเข้าเคลือบของโลหะผสม [4]

การชุบเคลือบผิวโลหะตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปจะเกิดภายใต้ภาวะที่เหมาะสม โดยพิจารณาทั้งศักย์ไฟฟ้าของโลหะแต่ละชนิดและการเกิดโพลาริเซชันในระหว่างการชุบเคลือบ สำหรับการชุบเคลือบของโลหะทั้ง 2 ชนิดในเวลาเดียวกันสามารถพิจารณาจากเส้นโค้งความสัมพันธ์ของศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแคโทดกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า เรียกว่า กราฟโพลาริเซชัน ซึ่งจะต้องใกล้เคียงกัน จากรูปที่ 2.6 สามารถอธิบายได้ว่าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยโลหะทั้ง  $M_1$  และ  $M_2$  ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า  $V_2$  จะเกิดการเข้าเคลือบร่วมในอัตราส่วน  $I_1/I_2$

## 2.6 ลักษณะการเข้าเคลือบผิวของโลหะ [4, 6, 12]

ปฏิกิริยาของการเคลือบผิวเกิดจากไอออนของโลหะในสารละลายเปลี่ยนไปเป็นโลหะเกาะอยู่ที่ขั้ว



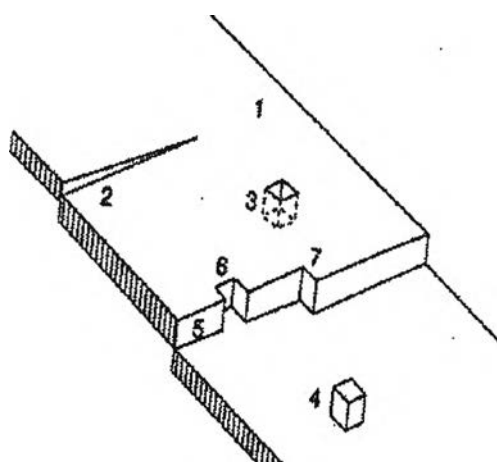
การเคลื่อนที่ของไอออนโลหะในสารละลายเข้าเคลือบที่ผิวของขั้วแคโทดมี 3 กลไก ดังนี้

1. การเคลื่อนที่ของประจุโดยสนามไฟฟ้า (Electrical migration or Ionic migration) เมื่อมีความต่างศักย์เกิดขึ้นจะทำให้เกิดสนามไฟฟ้า ไอออนบวกจะวิ่งไปที่ขั้วแคโทด และไอออนลบจะวิ่งไปที่ขั้วแอโนด ความเร็วของการเคลื่อนที่ของไอออนเข้าหาหรือออกจากผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นหรือลดลงตามศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้านั้น แต่พบว่าการเคลื่อนที่ของประจุไฟฟ้าโดยสนามไฟฟ้าจะมีผลน้อยมากเมื่อเทียบกับอีกสองวิธี

2. การเคลื่อนที่ของประจุไฟฟ้าโดยการพา (Convection) เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนโลหะเนื่องจากความแตกต่างของความหนาแน่นของสารละลาย โดยที่บริเวณขั้วแคโทดสารละลายจะมีความหนาแน่นลดลง เพราะไอออนของโลหะเกาะอยู่ที่ขั้วของแคโทด ส่วนที่ขั้วแอโนดจะมีความหนาแน่นของสารละลายสูง เมื่อความหนาแน่นของไอออนโลหะในสารละลายแตกต่างกันจะเกิดการถ่ายโอนของสารละลายจากที่ความหนาแน่นมากกว่าไปที่ความหนาแน่นน้อยกว่า ในขณะเดียวกันจะพาไอออนโลหะไปด้วย ถ้ามีความร้อนหรือการกวนจะทำให้การพามีประสิทธิภาพสูงขึ้น แต่พบว่าบริเวณที่ใกล้กับขั้วไฟฟ้าจะเกิดแรงเสียดทานระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารละลาย จึงทำให้ผลของการพาลดลง

3. การเคลื่อนที่ของประจุไฟฟ้าโดยการแพร่ (Diffusion) การเคลื่อนที่ของไอออนจะเป็นการเคลื่อนที่แบบสุ่ม โดยจะเคลื่อนที่จากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงไปสู่บริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำ ซึ่งจะต่างจากการพา โดยที่การพาจะเป็นการเคลื่อนที่ของสารละลายและพาไอออนของโลหะไปด้วย แต่การแพร่ไอออนของโลหะจะเคลื่อนที่ไปเอง

ปฏิกิริยาการเข้าเคลือบจะเกิดที่ผิวของโลหะ โครงสร้างของพื้นผิวที่ต้องการเคลือบในความเป็นจริงจะมีความแตกต่างไปจากพื้นผิวในทางอุดมคติ โดยพื้นผิวในทางอุดมคติจะเรียบ ส่วนพื้นผิวจริงจะมีลักษณะดังรูปที่ 2.7



โดยที่ 1. perfect flat face (terrace)

2. screw dislocation

3. vacancy in terrace

4. adatom on terrace

5. monoatomic step in surface  
(ledge)

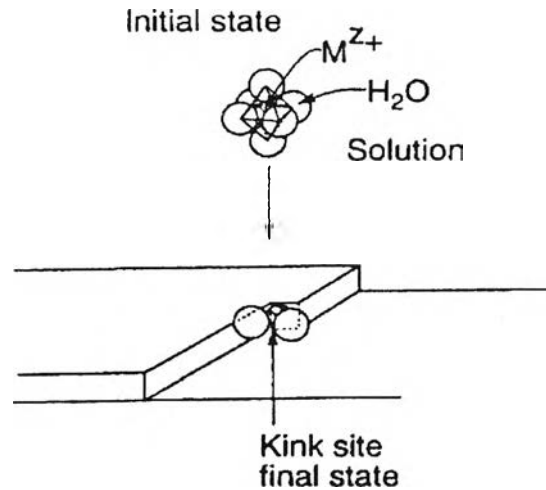
6. a vacancy in ledge

7. a kink, a step in the ledge

รูปที่ 2.7 ลักษณะพื้นผิวโลหะที่เกิดปฏิกิริยาการเคลือบผิว [4]

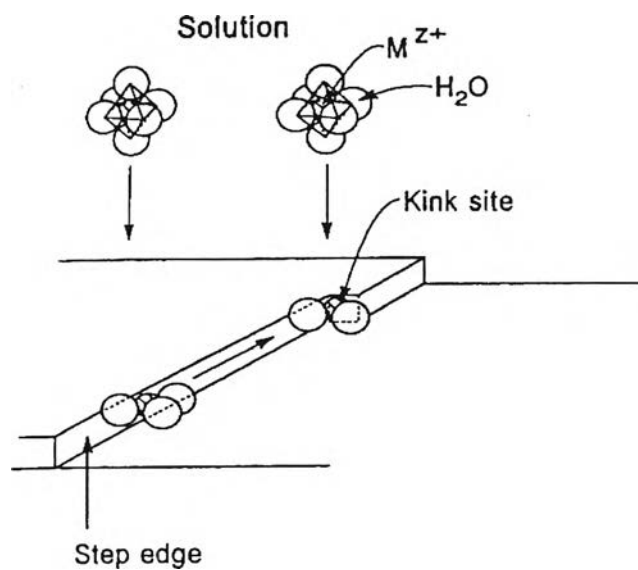
กระบวนการเคลือบผิวจะมีการถ่ายโอนประจุของไอออน การเกิดนิวเคลียส และการกระจายตัวเพื่อโตเป็นเกรนของผลึก ซึ่งกระบวนการทั้ง 3 จะเกิดขึ้นพร้อมกัน โดยเริ่มจากไอออนของโลหะถูกดูดซับไว้ที่ทุกจุดบนผิวของขั้วแคโทด ซึ่งจะมีทั้งไอออนโลหะและไอออนเชิงซ้อนรวมกันอยู่ จากนั้นไอออนโลหะจะเคลื่อนที่มายังบริเวณ kink site เช่น ขอบหรือมุมของผลึก ซึ่งเป็นตำแหน่งที่มีพลังงานต่ำที่สุด ในกระบวนการไอออนเชิงซ้อนจะถูกกำจัดออกไปและไอออนโลหะที่เกิดเป็นแลตทิซ จะมีโอกาสหลุดออกจากแรงดึงดูดของแลตทิซ แล้วรวมตัวกับไอออนเชิงซ้อนที่ถูกดูดซับไว้ที่ทุกจุดบนผิวของขั้วแคโทด จากนั้นโลหะจะก่อตัวกันเป็นนิวเคลียส โดยการเคลื่อนที่ของไอออนโลหะไปที่บริเวณ kink site บนผิวของขั้วแคโทด ผ่านกลไกในการเกิดปฏิกิริยา 2 กลไก ดังนี้

1. กลไกการถ่ายโอนไอออนไอออนที่ขอบ (Step – edge ion – transfer mechanism) จะเกิดขึ้นได้ 2 ทิศทาง คือ ไอออนของโลหะในสารละลายจะเคลื่อนที่ไปที่บริเวณ kink side บนผิวของขั้วแคโทดโดยตรง ไอออนของโลหะในสารละลายจะเคลื่อนที่ไปที่บริเวณ step edge แล้วจึงเคลื่อนที่ต่อไปที่บริเวณ kink side บนผิวของแคโทด ดังแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 กลไกการถ่ายโอนไอออนไอออนที่ขอบ [4]

2. กลไกการถ่ายโอนไอออนไอออนที่พื้นผิว (Terrace ion – transfer mechanism) ไอออนของโลหะในสารละลายจะเคลื่อนที่ไปยังบริเวณ terrace region แล้วจึงเคลื่อนที่ต่อไปที่บริเวณ kink site บนผิวของขั้วแคโทด ดังแสดงในรูปที่ 2.9



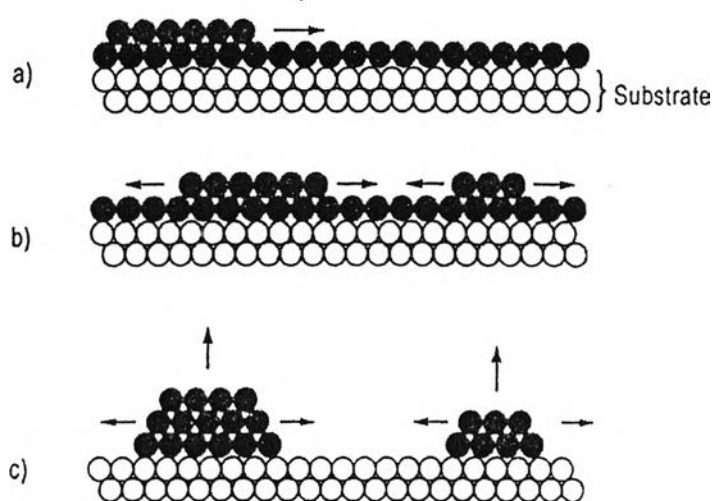
รูปที่ 2.9 กลไกการถ่ายโอนไอออนไอออนที่พื้นผิว [4]



ในกระบวนการเคลือบผิว หลังจากที่ไม่ไอออนของโลหะก่อตัวเป็นนิวเคลียส จะเกิดการยึดเกาะลงบนพื้นผิวของขั้วแคโทด ซึ่งกระบวนการจะเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องเพื่อโตเป็นเกรนต่อไป โดยมี 2 กลไกหลัก ดังนี้

- กลไกการยึดเกาะแบบชั้น (Layer growth mechanism) เป็นการยึดเกาะแบบที่เป็นการแผ่ขยายออกไปตามแนวระนาบทำให้เกิดผิวเคลือบเป็นชั้นๆ ดังรูปที่ 2.10 (a) ผลึกของสารที่เคลือบจะเกาะลงบนผิวที่ต้องการเคลือบในชั้นแรกและเกิดการแผ่ขยายออกไปด้านข้างในทิศทางเดียวกันกระทั่งเกาะเต็มในชั้นแรก จากนั้นผลึกของสารที่ต้องการเคลือบจะมาเกาะลงบนชั้นแรกและเกิดการแผ่ขยายเหมือนในชั้นแรกเป็นเช่นนี้ไปจนได้ความหนาตามต้องการ การเคลือบผิวดังรูปที่ 2.10 (b) เกิดเหมือนรูปที่ 2.10 (a) แต่มีการแผ่ขยายออกไปด้านข้างหลายทิศทาง

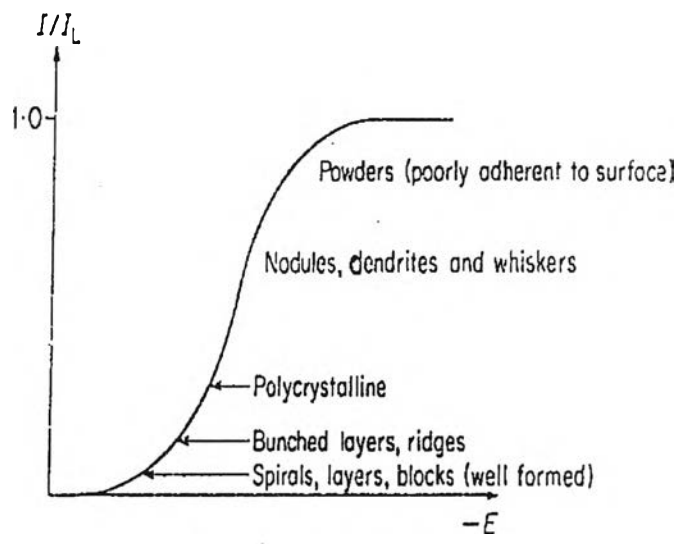
- กลไกการยึดเกาะผลึก 3 มิติ (3 D crystallites growth mechanism) ผลึกของสารที่ต้องการเคลือบจะเกิดการเกาะลงบนผิวที่ต้องการเคลือบและเกิดการแผ่ขยายออกไปในทุกทิศทางจึงทำให้เกิดเป็นผลึกดังรูปที่ 2.10 (c)



รูปที่ 2.10 กลไกในการยึดเกาะของโลหะบนพื้นผิว [4]

ในการเคลือบผิวด้วยโลหะจะได้พื้นผิวของการเคลือบที่แตกต่างกัน ซึ่งในอุดมคติจะถือว่าไม่มีข้อบกพร่อง แต่ในความเป็นจริงแล้วจะมีข้อบกพร่องเกิดขึ้น เช่น vacancies, impurities, grain boundaries, dislocations โดยที่ลักษณะการเคลือบผิวจะเปลี่ยนไปตามความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ซึ่งพบว่าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ จะให้ลักษณะของผิวเคลือบที่ดี แต่ภาวะที่เหมาะสม

จะต้องการจากการทดลอง โดยลักษณะของผิวเคลือบจะเปลี่ยนไปตามความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 ความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้า กับลักษณะของผิวเคลือบ [12]

### 2.7 ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการชุบเคลือบ [4, 12-13]

การชุบเคลือบผิวด้วยโลหะเพื่อให้ได้ผิวเคลือบที่ดีนั้นจะต้องมีองค์ประกอบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม โดยองค์ประกอบของสารละลายที่มีผลต่อผิวเคลือบมีดังนี้

#### 1. ไอออนของโลหะ

ไอออนของโลหะที่อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด

- Non-complexing medium เหมาะสำหรับผิวรองรับที่มีรูปร่างไม่ซับซ้อน โดยจะอยู่ในรูปของ simple hydration เช่น  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ที่มีโมเลกุลของน้ำล้อมรอบ

- Complex ion เหมาะสำหรับผิวรองรับที่มีรูปร่างซับซ้อนและต้องการกำลังในการชุบเคลือบสูง เนื่องจากสารประกอบเชิงซ้อนจะไปจับตัวกับไอออนและควบคุมการเคลื่อนที่ของไอออนภายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ให้มีความคงสภาพมากขึ้น ดังนั้นการเข้าเคลือบจึงมีความสม่ำเสมอ โดยไอออนของโลหะจะฟอร์มตัวกับสารประกอบเชิงซ้อน เช่น ไซยาไนด์ไฮดรอกไซด์ เช่น  $[Zn(CN)_4]^{2-}$ ,  $[Zn(OH)_4]^{2-}$

## 2. สารละลายอิเล็กโทรไลต์

สารละลายอิเล็กโทรไลต์จะต้องมีความเข้มข้นสูงเพื่อนำไฟฟ้า โดยสัดส่วนของโลหะผสมในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะส่งผลต่อปริมาณของโลหะผสมในผิวเคลือบ ดังนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณโลหะที่เสถียรกว่าในสารละลาย จะทำให้ปริมาณโลหะที่เสถียรกว่าในผิวเคลือบเพิ่มขึ้น เช่น การชุบเคลือบผิวด้วยโลหะผสมดีบุก-สังกะสี โลหะที่มีเสถียรภาพมากกว่า คือ ดีบุก ดังนั้นถ้าต้องการให้ผิวเคลือบที่ได้มีปริมาณดีบุกในผิวเคลือบเพิ่มขึ้น จะต้องเติมปริมาณของดีบุกในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ให้สูงขึ้นด้วย นอกจากนี้ยังต้องมีการควบคุมค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลาย เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงค่าความเป็นกรด-เบส จะส่งผลต่อสมบัติของผิวเคลือบทางกายภาพมากกว่าสัดส่วนของโลหะผสมในผิวเคลือบ

## 3. สารเติมแต่ง

สารเติมแต่งที่เติมลงไปในสารละลายอิเล็กโทรไลต์นั้นมีจุดประสงค์ในการเติมแตกต่างกันขึ้นกับการใช้งาน โดยสารเติมแต่งสามารถแบ่งได้ดังนี้

3.1 Brightener ใช้สำหรับทำให้ผิวเคลือบมีความมันเงา ความหยาบน้อยลง และยังทำให้เกรนมีความละเอียดขึ้น

3.2 Leveller จะช่วยปรับความเรียบให้แก่ผิวเคลือบ โดยการดูดซับที่จุดที่แตกต่าง ซึ่งมีการเข้าเคลือบอย่างรวดเร็ว ดังนั้นจะเกิดการซึมซับของสารเติมแต่งได้ง่าย เนื่องจากมีพลังงานอิสระของการดูดซับสูง ส่วนที่เป็นจุดแหลมจะมีการซึมซับของสารเติมแต่งได้ง่าย เพราะอัตราการแพร่ของแต่ละจุดจะเพิ่มขึ้น ส่วนตัวของสารเติมแต่งจะเป็นตัวลดอัตราการถ่ายโอนประจุ

3.3 Structure modifiers เป็นตัวที่เปลี่ยน โครงสร้างของผิวเคลือบและทำให้เรียบ โดยทำให้เกิดการจัดเรียงตัวที่ขึ้นกับชนิดของแลตทิซ

3.4 Wetting agent เป็นสารที่นิยมใช้ในงานอุตสาหกรรม เนื่องจากมีราคาถูกและสามารถเพิ่มผลผลิตได้ และทำให้สมบัติของผิวเคลือบดีขึ้น เช่น ลดการเกิด pitting ในผิวเคลือบ ใช้เป็นสารลดแรงตึงผิว เพื่อลดการตกตะกอนของสารอิเล็กโทรไลต์ และลดการเกิดไฮโดรเจน เพิ่มการยึดเกาะของผิวเคลือบกับชิ้นงาน โดยจะฟอร์มตัวเป็นฟิล์มที่มีประจุลบที่ขั้วแคโทดเพื่อดูดซับไอออนของโลหะที่จะเข้าเคลือบ ทำหน้าที่ดูดซับไอออนของไฮโดรเจน โดยสามารถแบ่งชนิดของสารลดแรงตึงผิวได้เป็น 2 ชนิด คือ

- สารลดแรงตึงผิวที่มีประจุลบ (anionic surfactant) เป็น ไอออนที่มีประจุลบ โดยส่วนใหญ่จะมีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้าง ได้แก่ สารจำพวกหมู่ซัลโฟเนต (sulfonate group) เช่น sodium lauryl sulfate, sodium dodecyl sulfate เป็นต้น

- สารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวก (cationic surfactant) เป็นไอออนที่มีประจุบวก โดยส่วนใหญ่จะมีพันธะสามหรือพันธะห้าอยู่ในโครงสร้าง ได้แก่ สารจำพวกหมู่อะมโมเนียม (ammonium group) เช่น alkyl dimethylamine oxide เป็นต้น

## 2.8 ลักษณะการนำไปใช้งาน [5, 14]

กระบวนการเคลือบผิวด้วยโลหะจะทำให้เกิดฟิล์มของโลหะที่ต้องการบนพื้นผิว โดยผิวที่เคลือบโลหะสามารถแบ่งตามสมบัติเฉพาะของโลหะที่ใช้ชุบเคลือบ ดังนี้

1. Sacrificial coating เป็นผิวเคลือบที่ใช้สำหรับป้องกันการกัดกร่อนให้แก่ชิ้นงาน โดยที่ชิ้นงานส่วนใหญ่จะเป็นพวกเหล็กซึ่งมีราคาถูก โลหะที่ใช้ เช่น สังกะสี แคดเมียม เป็นต้น

2. Decorative protective coating เป็นผิวเคลือบที่ป้องกันการกัดกร่อน และการสึกหรอของชิ้นงาน อีกทั้งทำให้เกิดความสวยงาม เช่น ทองแดง นิกเกิล โครเมียม เป็นต้น

3. Engineering coating เป็นผิวเคลือบที่นำมาใช้งานด้านวิศวกรรม ซึ่งมีสมบัติเฉพาะตัวของโลหะ เช่น สมบัติด้านความต้านทานการสึกหรอ สมบัติการสะท้อนแสง สมบัติการนำไฟฟ้า สมบัติการนำความร้อน เช่น ทองคำ เงิน ตะกั่ว เป็นต้น

4. Minor metal เป็น โลหะกลุ่มเล็กๆ ที่นำมาใช้เนื่องจากสามารถชุบเคลือบได้ง่าย แต่มีข้อจำกัดในการใช้งานจึงไม่นิยมนำมาใช้มากนัก เช่น เหล็ก โคบอลต์ อินเดียม เป็นต้น

5. Uncommon metal เป็น โลหะที่ชุบเคลือบได้ยากแต่มีสมบัติเฉพาะที่ต้องการ โดยแบ่งเป็นกลุ่มเล็กๆ ดังนี้

- สามารถชุบเคลือบจากสารละลายในน้ำ (aqueous solution) ได้ แต่การนำไปใช้งานไม่กว้าง เช่น แอนทิโมนี เป็นต้น ซึ่งเป็นผิวเคลือบสำหรับป้องกันการกัดกร่อน ราคาไม่แพง แต่ผิวเคลือบที่ได้จะเปราะและการยึดติดกับชิ้นงานไม่ดี

- สามารถชุบเคลือบจากสารอิเล็กโทรไลต์ประเภทสารอินทรีย์ (organic electrolytes) แต่ไม่สามารถชุบเคลือบจากสารละลายในน้ำได้ เช่น อะลูมิเนียม เป็นต้น การชุบเคลือบแบบนี้อาจทำให้เกิดระเบิดได้

- สามารถชุบเคลือบได้จาก fused-salt electrolytes เท่านั้น เช่น โมลิบดีนัม ทังสเตน เป็นต้น อุณหภูมิที่ใช้ในการชุบเคลือบต้องเป็นอุณหภูมิที่สูงกว่าจุดหลอมเหลวของโลหะที่ใช้ชุบเคลือบ

6. การชุบโลหะผสม (Alloy plating) เป็นผิวเคลือบที่ประกอบด้วยโลหะตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป โดยเป็นการจับคู่โลหะที่เหมาะสมให้ได้ผิวเคลือบตามความต้องการและลักษณะการใช้งาน

## 2.9 การกัดกร่อนของโลหะ [15-19]

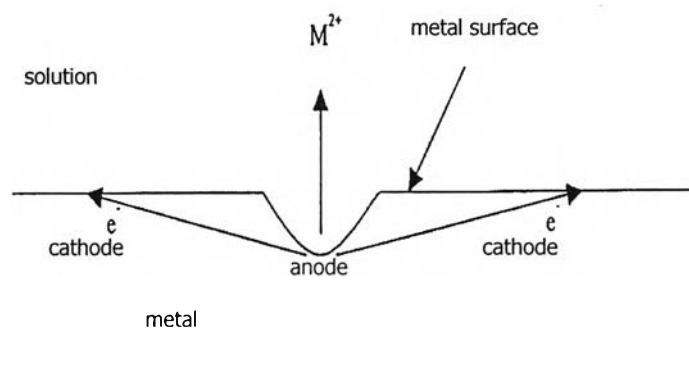
การกัดกร่อน คือ ความเสียหายที่เกิดจากการสูญเสียเนื้อโลหะ ซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาเคมีหรือปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีระหว่างโลหะกับสภาพแวดล้อมที่โลหะสัมผัสอยู่ การกัดกร่อนแบ่งตามลักษณะสภาพแวดล้อมได้ 2 ประเภท ดังนี้

1. การกัดกร่อนแบบเปียก (wet corrosion) เป็นการกัดกร่อนที่เกิดขึ้นในสภาพแวดล้อมที่เป็นของเหลว เช่น การกัดกร่อนของเหล็กในน้ำ เป็นต้น
2. การกัดกร่อนแบบแห้ง (dry corrosion) เป็นการกัดกร่อนที่เกิดขึ้นในสภาพแวดล้อมที่ไม่เป็นของเหลว เช่น การกัดกร่อนของเหล็กในห้องเผาไหม้ (Furnace gas) เป็นต้น

ในการเกิดการกัดกร่อนที่เกิดจากปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมี จะต้องมีเซลล์การกัดกร่อน (corrosion cell) เกิดขึ้น โดยมีปัจจัย 3 อย่าง ดังนี้

1. สภาพแวดล้อมเป็นอิเล็กโทรไลต์
2. โลหะมีบริเวณที่เป็นแคโทดและแอโนด
3. สื่อกลางให้อิเล็กตรอนวิ่งจากแอโนดไปที่แคโทด

ลักษณะการเกิดการกัดกร่อนบนผิวของโลหะแสดง ดังรูปที่ 2.12

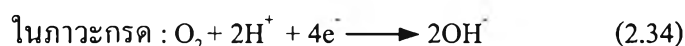
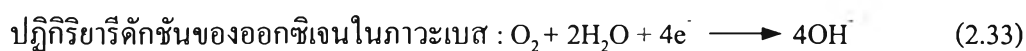
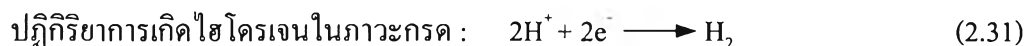


รูปที่ 2.12 การเกิดการกัดกร่อนบนผิวโลหะ [18]

บริเวณแอโนด อะตอมของโลหะจะสูญเสียอิเล็กตรอนกลายเป็นไอออนของโลหะ หลุดออกไปสู่สภาพแวดล้อมทำให้เกิดการกัดกร่อน โดยเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันดังนี้



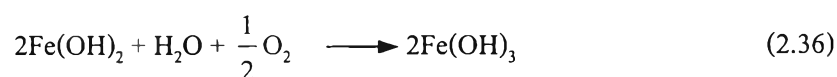
บริเวณแคโทด เกิดปฏิกิริยารีดักชันดังนี้



เมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน ไอออนในสารละลายจะรวมตัวกันเป็นผลิตภัณฑ์ของการกัดกร่อน การกัดกร่อนของเหล็กจะทำให้เกิดสารประกอบเฟอร์รัสไฮดรอกไซด์  $[Fe(OH)_2]$  เกาะอยู่ที่ผิวของเหล็ก ปฏิกิริยาเป็นดังนี้



สารประกอบเฟอร์รัสไฮดรอกไซด์เกิดออกซิเดชันได้ง่าย ทำให้เกิดสารประกอบเฟอร์ริกไฮดรอกไซด์  $[Fe(OH)_3]$  เกาะอยู่ที่ผิวของเหล็ก ซึ่งเป็นสนิมที่มีสีน้ำตาลแดง ปฏิกิริยาเป็นดังนี้



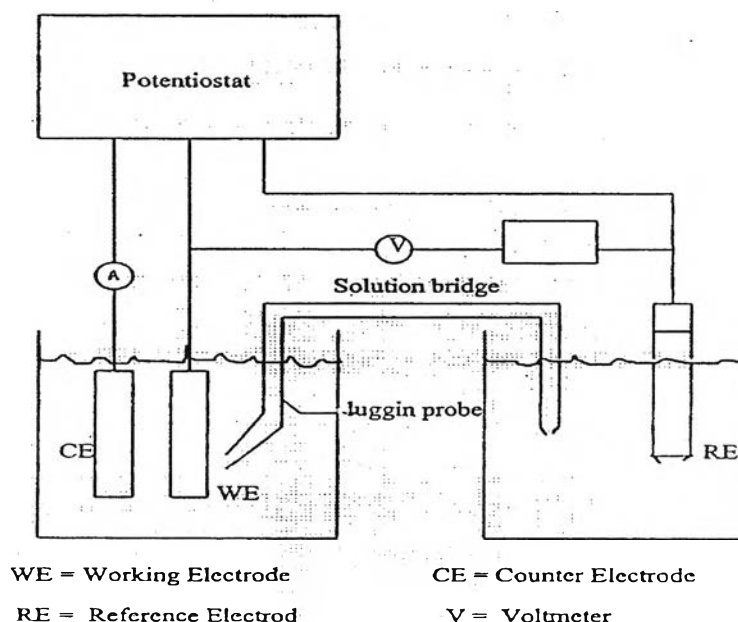
การเกิดปฏิกิริยาการกัดกร่อนของโลหะซึ่งเป็นกระบวนการทางเคมีไฟฟ้านั้น สามารถศึกษาถึงการกัดกร่อนได้หลายวิธีดังนี้

1. การทดสอบการกัดกร่อนด้วยวิธีทางเคมี สามารถทำได้โดยการใช้สารเคมีที่รุนแรงเร่งการกัดกร่อน เช่น การพ่นน้ำเกลือ หรือการพ่นด้วยกรด จากนั้นศึกษาการกัดกร่อนจากน้ำหนักที่หายไป

2. การทดสอบการกัดกร่อนด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งเป็นวิธีที่ทำได้รวดเร็ว โดยเป็นการเร่งการกัดกร่อนด้วยศักย์ไฟฟ้าบวก หรือกระแสไฟฟ้า เมื่อเกิดการกัดกร่อนหรือปฏิกิริยาออกซิเดชันให้อิเล็กตรอนจะเกิดกระแสไฟฟ้า ความสัมพันธ์ของศักย์ไฟฟ้ากับกระแสไฟฟ้าสามารถบอกถึงค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน และกระแสการกัดกร่อนได้ การศึกษาการกัดกร่อนโดยวิธีทางเคมีไฟฟ้าจัดเป็นเทคนิค โวลแทมเมตรี มีเทคนิคที่สำคัญ 2 เทคนิค คือ

- การทดสอบแบบควบคุมกระแสไฟฟ้า (controlled current test) เป็นเทคนิคที่ควบคุมกระแสไฟฟ้าที่ป้อน แล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไปโดยใช้กัลวานอสแตต (galvanostat)

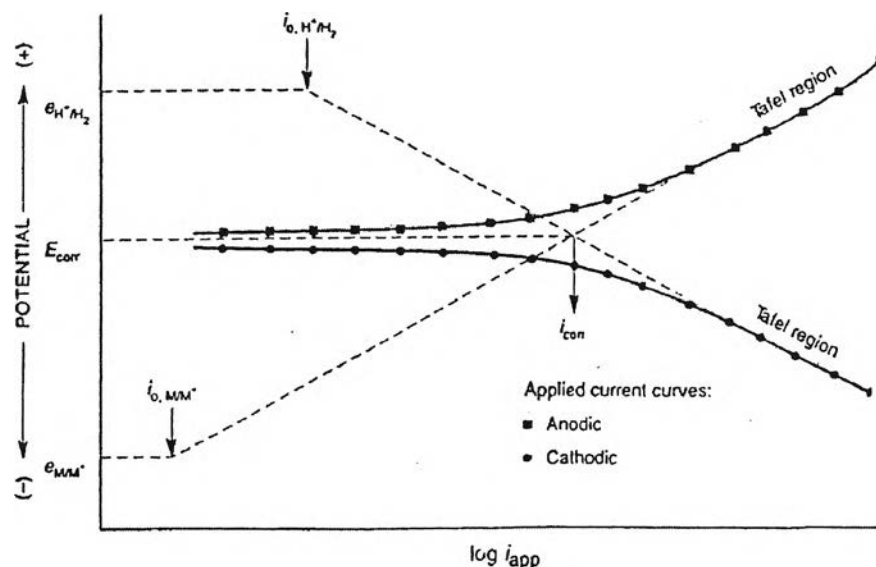
- การทดสอบแบบควบคุมศักย์ไฟฟ้า (controlled potential test) เป็นเทคนิคที่ควบคุมศักย์ไฟฟ้าที่ป้อน แล้ววัดค่ากระแสไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไปโดยใช้ โปเทนชิโอสแตต (potentiostat) ซึ่งเทคนิคนี้จะเป็นที่นิยมกว่าเนื่องจากให้ข้อมูลที่ครบถ้วนกว่า



รูปที่ 2.13 การทดสอบการกัดกร่อนด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตต [17]

การทดสอบการกัดกร่อนด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตท แสดงองค์ประกอบต่างๆ ดังรูปที่ 2.13 โพลลาไรเซชันที่ควบคุมปฏิกิริยาการกัดกร่อนมี 2 ประเภท คือ แคโทดิกโพลลาไรเซชัน (cathodic polarization) และแอโนดิกโพลลาไรเซชัน (anodic polarization) เมื่อเริ่มเกิดการกัดกร่อน ปฏิกิริยาจะเกิดด้วยอัตราเร็วคงที่ค่าหนึ่ง ซึ่งอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นเรื่อยๆ จะมารอที่ผิวโลหะทำให้ ศักย์ไฟฟ้าที่ผิวของโลหะมีค่าเป็นลบมากขึ้น โดยที่บริเวณรอยต่อระหว่างโลหะกับสารละลายจะมี อิเล็กตรอนอยู่มาก เพื่อรอให้เกิดปฏิกิริยารับอิเล็กตรอนหรือเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่แคโทด แต่เนื่องจากปฏิกิริยารับอิเล็กตรอนเกิดขึ้นไม่รวดเร็วเพียงพอ ทำให้จำนวนอิเล็กตรอนที่มากเกินไป ที่บริเวณรอยต่อระหว่างโลหะกับสารละลายมีผลทำให้การกัดกร่อนลดลง เรียกว่า แคโทดิก โพลลาไรเซชัน (cathodic polarization) ทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่บริเวณผิวรอยต่อของโลหะกับ สารละลายมีค่าเป็นลบมากขึ้น ในทางกลับกันโลหะเกิดการกัดกร่อนให้อิเล็กตรอนไปที่บริเวณ รอยต่อระหว่างโลหะกับสารละลายน้อยหรือไม่เพียงพอ ซึ่งทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่บริเวณผิวรอยต่อ ของโลหะกับสารละลายมีค่าเป็นบวกมากขึ้น เรียกว่า แอโนดิกโพลลาไรเซชัน (anodic polarization) ในกรณีนี้จะมีผลในการเร่งการกัดกร่อนให้โลหะเกิดการกัดกร่อนมากและเร็วขึ้น เพื่อผลิต อิเล็กตรอนให้เพียงพอ ดังนั้นโพลลาไรเซชันจึงเป็นการเปลี่ยนแปลงอัตราการกัดกร่อนเนื่องจากการ ให้และรับอิเล็กตรอนไม่สัมพันธ์กัน

ดังนั้น แคโทดิกโพลลาไรเซชัน คือ การเปลี่ยนแปลงอัตราเร็วของปฏิกิริยาการกัดกร่อน ที่ถูกควบคุมโดยอัตราเร็วของปฏิกิริยารีดักชัน ส่วนแอโนดิกโพลลาไรเซชัน คือ การเปลี่ยนแปลง ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนด ลักษณะของเส้นโค้งแคโทดิกโพลลาไรเซชัน และแอโนดิก โพลลาไรเซชัน แสดงดังรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 พฤติกรรมการกัดกร่อนของโลหะ [18]



จากกราฟแสดงการเกิดการกัดกร่อนของโลหะ เมื่อป้อนกระแสไฟฟ้าให้แก่ระบบ จะเกิดแคโทดิกโพลาไรเซชัน โดยในช่วงนี้จะไม่เกิดการกัดกร่อนของโลหะ แต่เมื่อเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้าให้แก่ระบบต่อไป จะเกิดการแอโนดิกโพลาไรเซชัน ซึ่งในช่วงนี้โลหะจะเริ่มกัดกร่อนและละลายออกมา โดยจุดที่ค่าศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนจากแคโทดิกเป็นแอโนดิก ( $E_{corr}$ ) เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าของการกัดกร่อน ส่วนค่ากระแสไฟฟ้าที่จุดนี้ เรียกว่า กระแสการกัดกร่อน ( $I_{corr}$ )

## 2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Ashiru และ Shirokoff [19] ศึกษาการชุบเคลือบผิวด้วยโลหะผสมดีบุก-สังกะสีแบบใช้กระแสไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์แอลคาไลของโซเดียม (alkaline sodium bath) เป็นการพัฒนาใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ปราศจากไซยาไนด์ซึ่งมีความเป็นพิษสูง โดยมีการเติมสารเติมแต่ง (additive) คือ สารเชิงซ้อน (complexant) สารที่เพิ่มความเงางาม (brightener) และสารที่เพิ่มความละเอียดของโครงสร้างผิวเคลือบ (grain refiner) โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณการเคลือบผิวของดีบุกและสังกะสีที่ให้ค่าความต้านทานการกัดกร่อนสูงและพิจารณาโครงสร้างของผิวเคลือบที่ได้เปรียบเทียบกับผิวเคลือบของสังกะสี-นิกเกิล ผิวเคลือบของแคดเมียม ผิวเคลือบของสังกะสีในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของไซยาไนด์ และผิวเคลือบของสังกะสีในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ภาวะกรด พบว่าการชุบเคลือบผิวด้วยอัตราส่วนของดีบุกต่อสังกะสีอัตราส่วนโดยน้ำหนัก 80:20 มีสมบัติในการต้านทานการกัดกร่อนสูงที่สุดและโครงสร้างของดีบุกและสังกะสีในผิวเคลือบมีขนาดเล็ก ซึ่งโครงสร้างของดีบุกและสังกะสีในผิวเคลือบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์แอลคาไลของโซเดียมที่มีสารเติมแต่งจะมีความละเอียดกว่าเมื่อเทียบโครงสร้างของดีบุกและสังกะสีในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไซยาไนด์ และในสารละลายอิเล็กโทรไลต์แอลคาไลของโซเดียมที่ไม่เติมสารเติมแต่ง เมื่อเปรียบเทียบค่าความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบ พบว่าการชุบเคลือบผิวด้วยดีบุกต่อสังกะสี 80:20 จะให้ค่าความต้านทานการกัดกร่อนสูงและดีกว่าผิวเคลือบด้วยสังกะสีต่อนิกเกิล 90:10 ผิวเคลือบของแคดเมียม ผิวเคลือบของสังกะสีในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของไซยาไนด์ และผิวเคลือบของสังกะสีในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ภาวะกรด

Vasanth และคณะ [20] ศึกษาการชุบเคลือบด้วยโลหะผสมดีบุก-สังกะสีแบบใช้ไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ปราศจากไซยาไนด์โดยมีส่วนประกอบของซัลเฟตและกลูตาเนต และใช้ขั้วแอโนดแบบไม่ละลาย ซึ่งศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณของดีบุกและสังกะสีในผิวเคลือบ และพิจารณาถึงลักษณะภายนอกของผิวเคลือบ จากการทดลองพบว่าองค์ประกอบของดีบุกและสังกะสีในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้ามีผลต่อปริมาณของดีบุกและสังกะสีในผิวเคลือบ และประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้า ลักษณะของผิวเคลือบ พบว่าผิวเคลือบ

ที่ได้มีทั้งผิวด้านและมีความเงาขึ้นอยู่กับภาวะที่ใช้ โดยที่ค่า throwing power มีค่าประมาณ 95 % เมื่อเปรียบเทียบกับสารเคลือบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีไซยาไนด์ พบว่ามีประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้าและค่า throwing power สูงกว่า

An และคณะ [21] ศึกษาการชุบเคลือบผิววัสดุด้วยโลหะผสมของดีบุก-สังกะสีแบบใช้กระแสไฟฟ้าที่ค่า pH เท่ากับ 6 โดยศึกษากลไกของสารเติมแต่ง ด้วย Rotating Disk Electrode (RDE), Cyclic Voltammetric (CV), Hull cell test ซึ่งสารเติมแต่งที่ใช้คือ YJ-1 ประกอบด้วย Peptone และ Piperonal จากการศึกษาระดับความเร็วในการเคลือบ โดย RDE พบว่าการเพิ่มความเร็วนในการหมุนของขั้วจะเพิ่มค่าโพลาไรเซชัน แต่ค่ากระแสไฟฟ้าจะลดลงอย่างช้าๆ การศึกษาความสามารถในการเคลือบ โดย CV พบว่าการเพิ่มปริมาณของสารเติมแต่งจะเพิ่มความเร็วในการเคลือบ และเมื่อเพิ่มปริมาณของสารเติมแต่งจนถึงระดับหนึ่งจะทำให้ความสามารถในการเคลือบลดลง โดยที่ปริมาณของสารเติมแต่งที่เหมาะสมต่อความสามารถในการเข้าเคลือบเท่ากับ 1.5 กรัมต่อลิตร การศึกษาความสะท้อนแสงหรือความเงาของผิวเคลือบ โดย Hull cell test พบว่าการเพิ่มปริมาณของสารเติมแต่งจะเพิ่มความสะท้อนแสงหรือความเงาของผิวเคลือบ และเมื่อเพิ่มปริมาณของสารเติมแต่งจนถึงระดับหนึ่งจะทำให้ความสะท้อนแสงหรือความเงาของผิวเคลือบลดลง สรุปได้ว่าการเติมสารเติมแต่ง YJ-1 มีสมบัติในการดูดซับบนผิวของขั้ว ส่งผลให้มีค่าโพลาไรเซชันเพิ่มขึ้น อนุภาคมีขนาดเล็ก ผิวเคลือบมีความเงางาม และยังมีผลต่อความเร็วในการเข้าเคลือบของโลหะ

Wang และคณะ [22] ศึกษาการชุบเคลือบด้วยโลหะผสมดีบุก-สังกะสีแบบใช้ไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ภาวะเป็นกลาง (neutral non-cyanide bath) ซึ่งมีการเติมสารเพิ่มความเสถียร (Stabilizer), สารป้องกันการออกซิไดซ์ (Antioxidant) และสารเพิ่มความเงางาม ตรวจสอบลักษณะของผิวเคลือบและประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้าด้วย Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM) โดยพิจารณาที่อัตราส่วนของดีบุกต่อสังกะสีโดยน้ำหนัก 70:30 พบว่าองค์ประกอบในการเคลือบเปลี่ยนแปลงตามความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า ในผิวเคลือบประกอบด้วยเฟสของดีบุกและสังกะสีซึ่งผิวเคลือบมีการผสมกันดี และเมื่อศึกษาด้วย EQCM พบว่าประสิทธิภาพกระแสของการเคลือบมีค่าประมาณ 71% และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของการกัดกร่อนมีค่าประมาณ 7.1 ไมโครแอมแปร์/ตารางเซนติเมตร โดยที่ปฏิกิริยาการละลายของสังกะสีเป็นปฏิกิริยาการกัดกร่อนหลักที่เกิดขึ้นที่ open circuit potential ซึ่งผิวเคลือบโลหะผสมดีบุกสังกะสีจะถูกกัดกร่อนลดลงด้วยการขัดขวางของดีบุกโดยที่ดีบุกจะทำหน้าที่เป็นแคโทด

Guaus และคณะ [23] ศึกษาการชุบเคลือบด้วยโลหะผสมดีบุก-สังกะสีแบบใช้กระแสไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของซัลเฟต-กลูโคเนต (sulphate-gluconate bath) ที่ค่า pH เท่ากับ 4 ด้วยวิธีแอดโนคสทริปปิง (anodic stripping analysis) และไซคลิกโวลแทมโมแกรม (cyclic voltammograms) โดยศึกษาผลของอัตราส่วนของไอออนดีบุก [Sn(II)] กับไอออนสังกะสี [Zn(II)] อัตราส่วนของกลูโคเนตต่อไอออนดีบุก [Sn(II)] กับสังกะสี [Zn(II)] ที่มีต่อการเคลือบผิววัสดุ และศึกษาลักษณะของผิวเคลือบ ผลการทดลองพบว่าพฤติกรรมของการเคลือบขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของกลูโคเนตต่อไอออนของดีบุกและสังกะสี โดยที่อัตราส่วนของกลูโคเนตต่อไอออนของดีบุกกับสังกะสีสูงจะลดประสิทธิภาพของกระบวนการเคลือบของโลหะและปริมาณไอออนของดีบุกสูงเมื่ออัตราส่วนของดีบุกต่อสังกะสีเพิ่มขึ้น เมื่อมีการกวนสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะทำให้ผลึกมีการกระจายตัวของผลึกสม่ำเสมอ

