

การเตรียมผิวเคลือบคอนเวอร์ชันที่ปราศจากโครเมตเพื่อป้องกันการกัดกร่อน : ส่วนที่ 1 ผิวเคลือบซีเรียม

วัฒนสิทธิ์ ไสทธิโสภา¹ นภฉัตร ธารีลาภ² และ ชูชาติ นิตินัญญาวงศ์³
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี บางมด ทุ่งครุ กรุงเทพฯ 10140

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการเตรียมผิวเคลือบคอนเวอร์ชันที่ปราศจากโครเมตบนผิวรองรับเหล็กชุบสังกะสีด้วยไฟฟ้า เพื่อใช้เป็นผิวเคลือบทดแทนผิวเคลือบโครเมต (VI) ซึ่งเป็นพิษต่อมนุษย์ตามระเบียบว่าด้วยการจำกัดการใช้สารอันตรายของสหภาพยุโรป (RoHS) โดยในส่วนที่ 1 นี้ เลือกศึกษาผิวเคลือบซีเรียมที่มีความสามารถยับยั้งการกัดกร่อนของสังกะสี มีความเป็นพิษต่ำ และมีราคาถูกเมื่อเปรียบเทียบกับผิวเคลือบที่เตรียมจากธาตุโลหะหายากชนิดอื่น ผลการศึกษาพบว่า ผิวเคลือบซีเรียมเป็นผิวเคลือบป้องกันที่ทำหน้าที่ยับยั้งปฏิกิริยาแคโทดิก ซึ่งมีผลให้ปฏิกิริยาแอโนดิกและปฏิกิริยาการกัดกร่อนรวมลดลง แต่เนื่องจากผิวเคลือบชนิดนี้เป็นผิวเคลือบป้องกัน ซึ่งไม่มีสมบัติการซ่อมแซมตัวเองเหมือนผิวเคลือบโครเมต จึงทำให้ความต้านทานการกัดกร่อนยังไม่ดีเท่าผิวเคลือบโครเมต โดยผลทดสอบการกัดกร่อนในสภาวะเร่งด้วยไอเกลือเป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าผิวเคลือบซีเรียมที่เตรียมจากสารละลายซีเรียมไนเตรท ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) เข้มข้น 100 มิลลิโมลาร์ เวลาเคลือบผิว 360 นาที มีความต้านทานการกัดกร่อนมากที่สุด เนื่องจากเป็นผิวเคลือบที่มีความหนาและไม่มีรอยแตก เมื่อทดสอบการกัดกร่อนโดยการพ่นไอเกลือเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ผิวเคลือบจากสภาวะนี้มีพื้นที่การกัดกร่อนร้อยละ 14 ในขณะที่ผิวเคลือบโครเมตมีพื้นที่การกัดกร่อนเพียงร้อยละ 6 เท่านั้น

คำสำคัญ : การกัดกร่อน / ผิวเคลือบซีเรียม / ผิวเคลือบโครเมต / ผิวเคลือบที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม / ผิวเคลือบคอนเวอร์ชันที่ปราศจากโครเมต

* Corresponding Author : napachat.tar@kmutt.ac.th

¹ นักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา สายวิชาเทคโนโลยีวัสดุ คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ

² อาจารย์ สายวิชาเทคโนโลยีวัสดุ คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ

³ อาจารย์ สายวิชาเทคโนโลยีวัสดุ คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ

Preparation of Chromate-free Conversion Coating for Corrosion Protection Part 1 : Cerium Coating

Wattanasit Sottisopha¹, Napachat Tarelap^{2*} and Choochat Nitipanyawong³

King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bang Mod, Thung Khru, Bangkok 10140

Abstract

A chromate-free conversion coating on electrogalvanized steel that can be used instead of a more toxic chromate (VI) coating, which is restricted according to RoHS regulations, was prepared. This first part of the study focused on conversion coatings prepared from cerium, which is a low-toxic element and a zinc corrosion inhibitor. The results showed that cerium conversion coating acted as a barrier coating, inhibiting the cathodic reaction; thereby, anodic reaction and overall corrosion reaction reduced. Nevertheless, since the cerium-based coating did not have a self-healing property, its corrosion resistance was not as good as that of chromate(VI) coating as indicated by the neutral salt spray testing (NSST). After being exposed to salt spray for 24 hours, cerium coating prepared from 100-mM cerium nitrate ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) at the coating time of 360 minutes showed the best corrosion resistance, with the attacked area of 14%, which was nevertheless larger than the corrosion attacked area of chromate coating of 6%.

Keywords : Corrosion / Cerium Coating / Chromate Coating / Environmental-friendly Coating / Non-chromate Conversion Coating

* Corresponding Author : napachat.tar@kmutt.ac.th

¹ Graduate Student, Division of Materials Technology, School of Energy, Environment and Materials.

² Lecturer, Division of Materials Technology, School of Energy, Environment and Materials.

³ Lecturer, Division of Materials Technology, School of Energy, Environment and Materials.

1. บทนำ

ประเทศไทยเป็นฐานการผลิตชิ้นส่วนอุตสาหกรรมรถยนต์และอุตสาหกรรมเครื่องใช้ไฟฟ้า โดยในอุตสาหกรรมการผลิตดังกล่าวผู้ผลิตต้องคำนึงถึงสมบัติด้านความต้านทานการกัดกร่อนของสินค้า ทั้งนี้เพื่อให้สามารถใช้งานผลิตภัณฑ์ได้นาน คู่มากับการใช้จ่ายของผู้บริโภค ในการผลิตชิ้นส่วนให้มีสมบัติด้านความต้านทานการกัดกร่อนนั้น ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่ทำด้วยเหล็กจะมีการเคลือบผิวด้วยสังกะสีเพื่อให้สังกะสีเกิดการกัดกร่อนแทนเหล็กหรือที่เรียกว่าการป้องกันการกัดกร่อนแบบแคโทดิก (Cathodic protection) แม้ว่าสังกะสีจะทำหน้าที่ในการปกป้องผิวเหล็กจากสิ่งแวดล้อมทำให้เกิดการกัดกร่อนได้ช้าลง แต่ในบางสภาวะแวดล้อมสังกะสีอาจเกิดการกัดกร่อนได้เร็ว ทำให้ไม่สามารถปกป้องผิวเหล็กได้ ดังนั้น จึงต้องทำการเคลือบผิวโครเมตหรือโครเมียม (VI) คอนเวอร์ชัน (Chromium conversion coating, Chromate coating) ลงบนสังกะสีเพื่อชะลอการกัดกร่อนของสังกะสี

แต่เนื่องจากโครเมียม (VI) จัดเป็นสารก่อมะเร็ง และส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม จึงถูกจำกัดการใช้งานตามระเบียบว่าด้วยการจำกัดการใช้สารอันตรายของสหภาพยุโรป (Restriction of the use of Hazardous Substances, RoHS) ทำให้ผู้ผลิตต้องหาผิวเคลือบทดแทนซึ่งชะลอการกัดกร่อนของสังกะสีได้ โดยผิวเคลือบทดแทนนี้เตรียมขึ้นได้จากโลหะ 2 กลุ่ม ได้แก่ ธาตุจำพวกโลหะหายาก (Rare Earth Metal) ซึ่งมีความเป็นพิษต่ำ เช่นซีเรียม [1, 2] แลนทานัม [1, 3] อิตเทรียม [1, 4] และธาตุที่มีสมบัติคล้ายกับโครเมียมตามตารางธาตุ ได้แก่ โมลิบดีนัม [1, 5] ทังสแตน [1, 5-6] แมงกานีส [1, 5] และวาเนเดียม [1, 5, 7] อย่างไรก็ตามยังไม่มีรายงานเปรียบเทียบความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบที่เตรียมจากโลหะทั้งสองกลุ่มนี้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการเตรียมผิวเคลือบทดแทนที่ปราศจากโครเมตจากโลหะทั้งสองกลุ่ม ได้แก่ ซีเรียม (ดังจะรายงานไว้ในส่วนที่ 1 นี้) และโมลิบดีนัม (ดังจะรายงานไว้ในส่วนที่ 2) ซึ่งการเลือกศึกษาผิวเคลือบทั้ง 2 ชนิดนี้เนื่องจากมีต้นทุนสารเคมีต่ำที่สุดในโลหะแต่ละกลุ่ม ทั้งนี้เพื่อศึกษาความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบทั้ง 2 ชนิด และศึกษาความเป็นไปได้ในการนำผิวเคลือบที่เตรียมขึ้นไปใช้สำหรับอุตสาหกรรมเคลือบผิวภายในประเทศ

สำหรับรายงานการศึกษาเกี่ยวกับผิวเคลือบซีเรียมนั้น มีรายงานว่าผิวเคลือบซีเรียมที่เตรียมจากเกลือฟอสเฟตและซัลเฟตมีอัตราการเคลือบผิวน้อยกว่าผิวเคลือบที่เตรียมจากสารละลายเกลือไนเตรทและคลอไรด์ [8] แต่การมีเกลือคลอไรด์เป็นองค์ประกอบของสารละลายเคลือบอาจเป็นปัจจัยเร่งให้เกิดการกัดกร่อนแบบจุดบนผิวรองรับสังกะสีได้ [2, 9] ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงเตรียมผิวเคลือบจากซีเรียมไนเตรท สำหรับผลของ pH ต่อการเริ่มเกิดผิวเคลือบนั้นยังไม่พบรายงาน มีเพียงการรายงานว่าการเคลือบผิวซีเรียมไม่จำเป็นต้องปรับ pH ของสารละลายเคลือบซีเรียมไนเตรท เนื่องจากสารละลายมีฤทธิ์เป็นกรดอ่อนอยู่แล้วจึงสามารถเคลือบผิวซีเรียมบนผิวรองรับสังกะสีได้ [8, 10]

ผิวเคลือบซีเรียมประกอบด้วยสารประกอบซีเรียมในรูปของไฮดรอกไซด์ และออกไซด์ที่มาจากสารละลายเคลือบเป็นหลัก และสารประกอบชนิดเดียวกันจากผิวรองรับในปริมาณเล็กน้อย โดยเลขประจุของซีเรียมที่พบอาจมีประจุเหมือนกับซีเรียมในสารละลาย และ/หรือ เกิดปฏิกิริยาต่อแล้วมีการเปลี่ยนแปลงเลขประจุ ซึ่งเลขประจุของซีเรียมนี้เป็นปัจจัยกำหนดสมบัติด้านความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบ [1-2, 8-9]

สำหรับปัจจัยที่มีผลต่อการกัดกร่อนนั้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายเคลือบซีเรียมไนเตรทในช่วงหนึ่ง (เวลาการเคลือบผิวเท่ากัน) ผิวเคลือบจะมีความต้านทานต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพิ่มขึ้น คาดว่าเป็นผลมาจากความหนาของผิวเคลือบที่เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเคลือบเพิ่มขึ้น แต่หากเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายเคลือบมากขึ้นอีกกลับให้ผลในทางตรงกันข้าม ซึ่งเป็นผลมาจากสารประกอบซึ่งมีเลขประจุต่างๆ ในผิวเคลือบ [10] นอกจากนี้ผิวเคลือบที่เตรียมจากสารละลาย pH 4 - 6.5 มีความต้านทานต่อการเกิดปฏิกิริยาสูง และเมื่อเพิ่มเวลาเคลือบจะทำให้ผิวเคลือบมีความหนาเพิ่มขึ้น จึงป้องกันออกซิเจนไม่ให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันกับผิวรองรับโลหะ ส่งผลให้ความต้านทานการกัดกร่อนเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามหากผิวเคลือบมีความไม่สมบูรณ์ (Defect) ก็อาจทำให้ผิวเคลือบนั้นไม่สามารถป้องกันการกัดกร่อนเช่นกัน [10-11] จะเห็นว่าปัจจัยในการเคลือบส่งผลต่อสมบัติด้านการกัดกร่อนของผิวเคลือบ ในงานวิจัยนี้จึงทำการ

ศึกษาปัจจัยต่างๆ ในการเคลือบผิว ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายเคลือบและเวลาเคลือบผิว เพื่อเปรียบเทียบสมบัติด้านความต้านทานการกัดกร่อนกับผิวเคลือบโมลิบดีนัมในส่วนที่ 2 รวมถึงทำการเปรียบเทียบกับผิวเคลือบโครเมตทั้งนี้เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการนำผิวเคลือบคอนเวอร์ชันที่ปราศจากโครเมตที่เตรียมขึ้นมาทดแทนผิวเคลือบโครเมต

2. วิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้ทำการเคลือบผิวคอนเวอร์ชันซีเรียม ลงบนแผ่นเหล็กชุบสังกะสี (Electrogalvanized steel, EGS) โดยการจุ่มลงในสารละลายซีเรียมไนเตรท ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) เข้มข้น 1 10 และ 100 มิลลิโมลาร์ เป็นเวลา 1 10 30 60 180 360 และ 720 นาที (สารละลายซีเรียมไนเตรทที่เตรียมขึ้นมี pH ในช่วง 4.5-5.5 ซึ่งมีความเป็นกรดสามารถทำปฏิกิริยากับผิวรองรับสังกะสีได้ จึงไม่มีการปรับ pH เพิ่มเติม) จากนั้นล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและเป่าลมให้แห้ง สำหรับผิวเคลือบโครเมต ซึ่งเป็นผิวเคลือบควบคุม (Control sample) เตรียมขึ้นโดยการจุ่มผิวรองรับลงในสารละลายเคลือบผิวโครเมตทางการค้าเป็นเวลา 5 วินาที แล้วอบที่อุณหภูมิ 60 องศา เป็นเวลา 3 นาที (ตามคำแนะนำของผู้ผลิต) จากนั้นทดสอบสมบัติด้านความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบซีเรียมที่เตรียมขึ้นเปรียบเทียบกับผิวเคลือบโครเมต (Cr-CC) และผิวรองรับสังกะสี (EGS) ด้วยเทคนิคการพ่นไอเกลือ (Salt spray test) ตามมาตรฐาน ASTM B117 เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำชิ้นงานมาทำความสะอาดด้วยสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์ (NH_4Cl) ตามมาตรฐาน ASTM G1-03 ทำความสะอาดแล้วเป่าให้แห้ง จากนั้นนำชิ้นงานไปถ่ายภาพ และวิเคราะห์หาร้อยละพื้นที่การกัดกร่อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์จากภาพ (Image analysis)

นอกจากการศึกษาความต้านทานการกัดกร่อนด้วยเทคนิคการพ่นไอเกลือแล้ว ยังมีการศึกษาพฤติกรรมทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคโพเทนชิโอดนามิกส์ (Potentiodynamics) ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ($NaCl$) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ พื้นที่ทดสอบ 1 ตารางเซนติเมตร โดยใช้ขั้วอ้างอิงมาตรฐานชนิดเงิน/เงินคลอไรด์ ($Ag/AgCl$ reference

electrode) และขั้วร่วม (Counter electrode) แพลทินัม โดยมีอัตราการจ่ายศักย์ไฟฟ้า (Scan rate) เท่ากับ 1 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และมีการพิจารณาเปรียบเทียบศักย์ไฟฟ้าแอนอดิก (ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 100 $\mu A/cm^2$) และความหนาแน่นกระแสแคโทดิก (ที่ศักย์ไฟฟ้า -1300 มิลลิโวลต์) เนื่องจากที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าง่ายกว่าเป็นช่วงการเกิดปฏิกิริยาแอนอดิกและแคโทดิกของผิวเคลือบ โดยไม่มีปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) เกี่ยวข้อง

สำหรับชิ้นงานที่มีความต้านทานการกัดกร่อนที่ดีจะมีการศึกษาชั้นฐานวิทยาศาสตร์ และวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของผิวเคลือบด้วยเทคนิค SEM-EDS นอกจากนี้ยังมีการวิเคราะห์เลขประจจุลตลอดความหนาของผิวเคลือบด้วยเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) ด้วยอัตราการขจัดผิว (Sputtering rate) 100 นาโนเมตรต่อวินาที

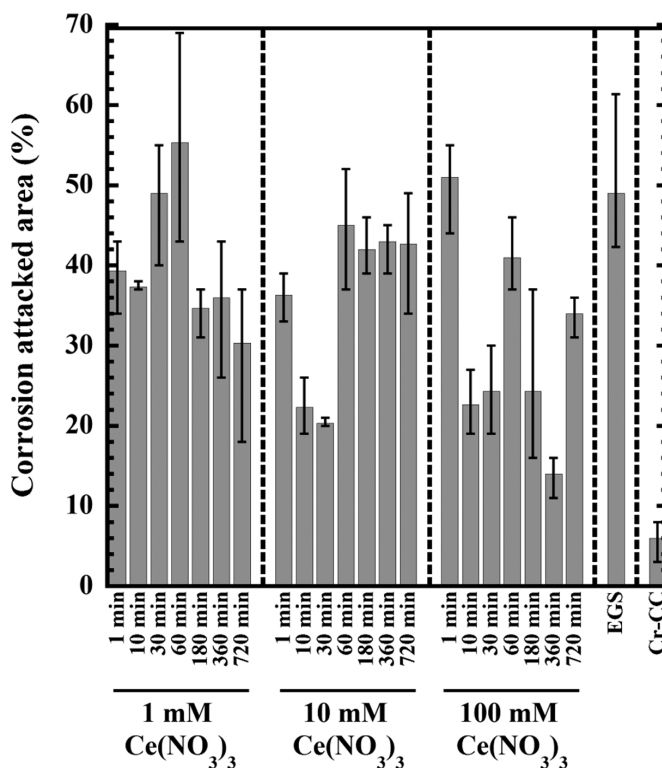
3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 การศึกษาความทนทานต่อละอองไอเกลือ

รูปที่ 1 แสดงพื้นที่ร้อยละการกัดกร่อนของผิวเคลือบซีเรียม เปรียบเทียบกับผิวเคลือบโครเมต และผิวรองรับสังกะสี หลังทดสอบการกัดกร่อนด้วยเทคนิคพ่นไอเกลือเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งจะเห็นว่าผิวเคลือบซีเรียมส่วนใหญ่เกิดการกัดกร่อนน้อยกว่าผิวรองรับสังกะสี โดยผิวเคลือบที่มีพื้นที่การกัดกร่อนน้อยกว่าผิวรองรับสังกะสีอย่างเห็นได้ชัด ได้แก่ ผิวเคลือบที่เตรียมจากสารละลายเคลือบเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ เวลาเคลือบ 10 และ 30 นาที และผิวเคลือบที่เตรียมจากสารละลายเข้มข้น 100 มิลลิโมลาร์ เวลาเคลือบ 10 30 และ 180 นาที ซึ่งมีพื้นที่การกัดกร่อนน้อยกว่าร้อยละ 25 นอกจากนี้ยังพบอีกว่าผิวเคลือบที่เตรียมจากสารละลายเคลือบเข้มข้น 100 มิลลิโมลาร์ เวลาเคลือบผิว 360 นาที มีพื้นที่การกัดกร่อนร้อยละ 14 ซึ่งเป็นร้อยละของพื้นที่การกัดกร่อนที่น้อยที่สุด แต่ก็ยังมากกว่าผิวเคลือบโครเมตที่มีพื้นที่การกัดกร่อนเพียงร้อยละ 6 ผลดังกล่าวชี้ให้เห็นว่าผิวเคลือบซีเรียมที่เตรียมได้มีความต้านทานการกัดกร่อนดีกว่าผิวรองรับสังกะสี แต่ยังไม่ดีเท่ากับผิวเคลือบโครเมต ซึ่งสอดคล้อง

กับงานวิจัยก่อนหน้านี้ [1, 12] นอกจากนี้ยังพบว่า การเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายเคลือบและเวลาเคลือบผิว (ความหนาผิวเคลือบ) ไม่มีแนวโน้มที่ทำให้พื้นที่การกัดกร่อนลดลงได้ ทั้งนี้อาจเป็นเพราะการกัดกร่อนของผิวเคลือบ

ซีเรียมไม่ได้ขึ้นอยู่กับความหนาผิวเคลือบเพียงอย่างเดียว แต่ยังอาจขึ้นกับปัจจัยอื่นเช่น องค์ประกอบของผิวเคลือบด้วย

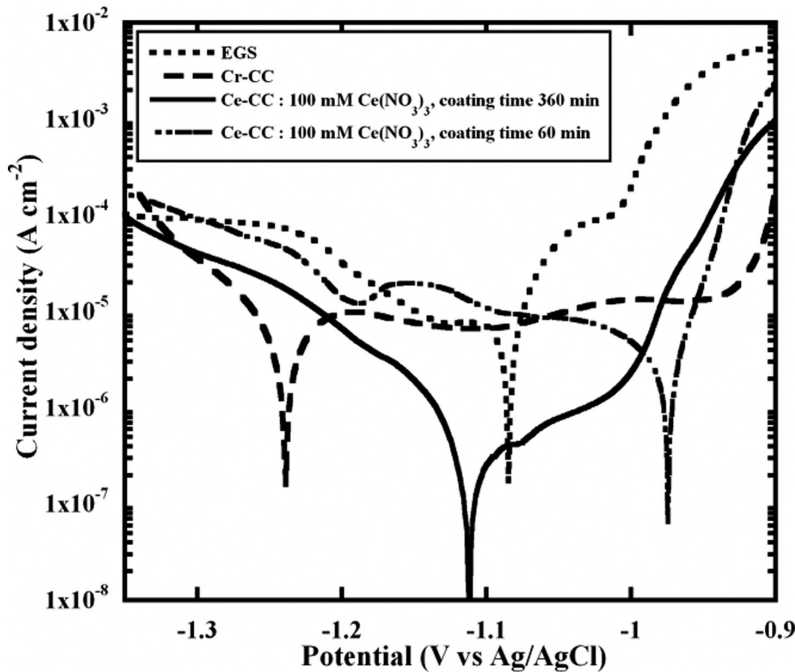


รูปที่ 1 ร้อยละของพื้นที่การกัดกร่อนของผิวเคลือบซีเรียม ซึ่งเตรียมจากสารละลายเคลือบเข้มข้น 1 - 100 มิลลิโมลาร์ เวลาเคลือบผิว 1 - 720 นาที หลังการทดสอบในสภาวะเร่งด้วยไอเกลือเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับผิวรองรับสังกะสี (EGS) และผิวเคลือบโครเมต (Cr-CC)

3.2 พฤติกรรมทางไฟฟ้าเคมีของผิวเคลือบซีเรียม

รูปที่ 2 แสดงตัวอย่างกราฟโพลาริเซชันของผิวเคลือบซีเรียมที่เตรียมจากสารละลายเข้มข้น 100 มิลลิโมลาร์เป็นเวลา 60 และ 360 นาที เปรียบเทียบกับผิวรองรับสังกะสีและผิวเคลือบโครเมต จากรูปจะเห็นว่าผิว

รองรับสังกะสีที่ยังไม่มีการเคลือบ (EGS) มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงกว่าผิวเคลือบอื่นๆ ทั้งปฏิกิริยาแอโนดิกหรือปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยาแคโทดิกหรือปฏิกิริยารีดักชัน จึงกล่าวได้ว่าผิวรองรับสังกะสีเกิดการกัดกร่อนได้มากกว่าผิวเคลือบทั้ง 2 ชนิด



รูปที่ 2 ตัวอย่างกราฟโพลาริเซชันของผิวเคลือบซีเรียม (Ce-CC) เปรียบเทียบกับผิวเคลือบโครเมต (Cr-CC) และผิวรองรับสังกะสี (EGS)

เมื่อพิจารณาผิวเคลือบโครเมต (Cr-CC) จะเห็นว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในด้านแคโทดิกต่ำกว่าผิวรองรับสังกะสี แสดงว่าผิวเคลือบชนิดนี้เป็นผิวเคลือบป้องกัน (Barrier coating) ซึ่งทำหน้าที่ป้องกันหรือชะขวางการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในบรรยากาศ หรือชะขวางการเกิดปฏิกิริยารีดักชันจึงทำให้ปฏิกิริยาในด้านแคโทดิกลดต่ำลง และส่งผลให้อัตราการกัดกร่อนลดลง นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าในด้านแอโนดิกในช่วง -1.2 โวลต์ ถึงประมาณ -0.92 โวลต์ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่วัดได้จะคงที่ที่ประมาณ 10^{-5} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และหลังจากนั้นความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่วัดได้จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้า โดยช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคงที่เป็นช่วงกว้างนี้ เรียกว่าช่วงพาสซีฟ (Passive region) ซึ่งแสดงว่าผิวเคลือบชนิดนี้สามารถลดปฏิกิริยาแอโนดิกได้ ซึ่งการลดลงของปฏิกิริยาแอโนดิกนี้ ส่งผลให้อัตราการกัดกร่อนของผิวเคลือบลดลงเช่นกัน อีกทั้งช่วงพาสซีฟของผิวเคลือบโครเมตนี้ยังแสดงถึงความสามารถในการเกิดฟิล์มพาสซีฟ (Passive film) ซึ่งเป็นฟิล์มที่ซ่อมแซมตัวเองได้ (Self-healing film) ใน

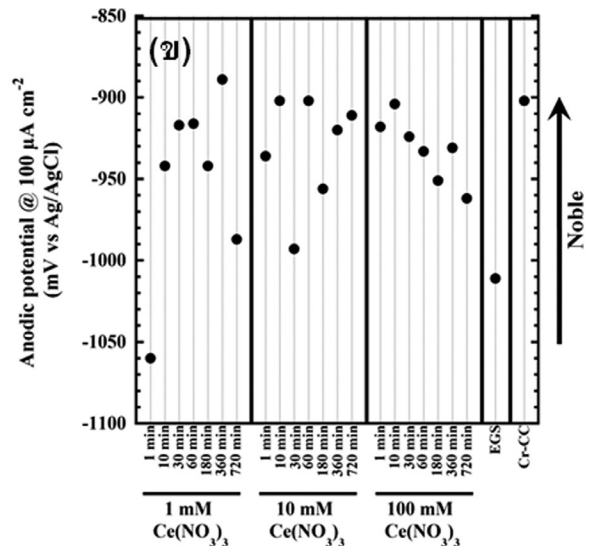
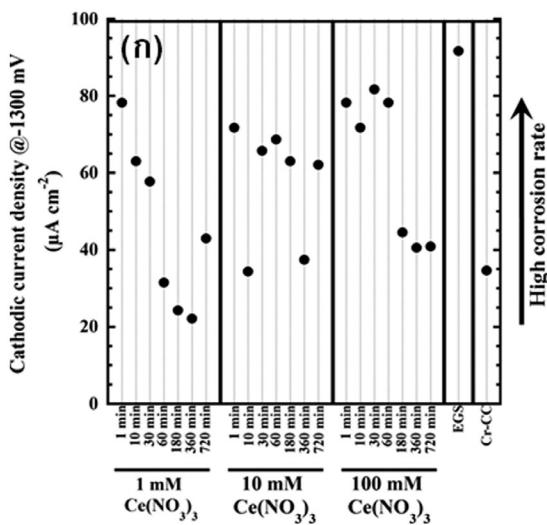
กรณีที่มีผิวเคลือบเกิดการทำลายด้วยแรงทางกลหรือไอออนที่รุนแรง (Aggressive ions) ทำให้ผิวเคลือบบริเวณที่ถูกทำลายกลับมาป้องกันการกัดกร่อนจากสิ่งแวดล้อมได้อีกครั้ง ผลของการมีสมบัติการเป็นผิวเคลือบแบบป้องกันและแบบซ่อมแซมตัวเองนี้ จึงทำให้ผิวเคลือบโครเมตมีร้อยละพื้นที่การกัดกร่อนน้อยที่สุดเมื่อทดสอบการกัดกร่อนด้วยการพ่นไอเกลือ

เมื่อพิจารณาตัวอย่างกราฟของผิวเคลือบซีเรียมที่เตรียมจากสองสภาวะการทดลองจะเห็นว่ามีพฤติกรรมทางไฟฟ้าเคมีคล้ายกันคือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของปฏิกิริยาแคโทดิกจะต่ำกว่าปฏิกิริยาแอโนดิก แสดงว่าการมีผิวเคลือบซีเรียมบนผิวรองรับ สามารถลดปฏิกิริยาแคโทดิกได้ชัดเจน ซึ่งส่งผลให้อัตราการกัดกร่อนลดลง หรือกล่าวได้ว่าผิวเคลือบนี้เป็นผิวเคลือบแบบป้องกันเช่นเดียวกับผิวเคลือบโครเมต และเมื่อพิจารณาความหนาแน่นกระแสแคโทดิกที่ความต่างศักย์ -1300 มิลลิโวลต์ (รูปที่ 3(ก)) พบว่าผิวเคลือบซีเรียมทุกสภาวะมีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าน้อยกว่าผิวรองรับสังกะสี แสดงว่าผิวเคลือบสามารถป้องกันสังกะสีจากการกัดกร่อนได้ โดยผิวเคลือบที่

เตรียมจากสารละลายเคลือบเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ เวลาเคลือบผิว 60 180 และ 360 นาที มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าหรืออัตราการกัดกร่อนต่ำกว่าผิวเคลือบโครเมตและยังพบว่า การเพิ่มเวลาเคลือบผิว หรือความหนาผิวเคลือบที่เพิ่มขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาแคโทดิกมีแนวโน้มลดลง หรือสามารถกั้นปฏิกิริยาหรือป้องกันผิวรองรับได้ดีขึ้น แต่การเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายเคลือบไม่ส่งผลชัดเจนต่อการลดปฏิกิริยาแคโทดิก

เมื่อศึกษาปฏิกิริยาแอโนดิกของผิวเคลือบซีเรียมโดยพิจารณาที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 100 ไมโครแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (รูปที่ 3 (ข)) พบว่าผิวเคลือบส่วนใหญ่มีศักย์ไฟฟ้ามากกว่า (Noble กว่า) ผิวรองรับสังกะสี แสดงว่าผิวเคลือบซีเรียมทนต่อการกัดกร่อนได้ดีกว่าผิวรองรับสังกะสี ยกเว้นผิวเคลือบที่เตรียมจาก

สารละลายเคลือบเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ เวลาเคลือบผิว 1 นาที ที่มีศักย์ไฟฟ้าต่ำที่สุดประมาณ -1060 มิลลิโวลต์ เปรียบเทียบกับผิวสังกะสีที่มีศักย์ไฟฟ้า -1011 มิลลิโวลต์ แสดงว่าผิวเคลือบจากสภาวะนี้ทนต่อการกัดกร่อนน้อยกว่าผิวรองรับสังกะสี ซึ่งอาจเป็นผลมาจากผิวเคลือบบาง เนื่องจากผิวเคลือบนี้เตรียมจากสารละลายเคลือบที่มีความเข้มข้นต่ำ และเวลาเคลือบผิวสั้น ซึ่งสอดคล้องกับการพิจารณาปฏิกิริยาแคโทดิกที่ผิวเคลือบจากสภาวะนี้ป้องกันออกซิเจนได้น้อย จึงเกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันได้ง่ายกว่าผิวเคลือบที่เตรียมจากสภาวะอื่น อย่างไรก็ตามไม่พบแนวโน้มการลดลงของปฏิกิริยาแอโนดิก เมื่อเวลาเคลือบผิวหรือความเข้มข้นของสารละลายเคลือบเพิ่มขึ้น



รูปที่ 3 (ก) กระแสไฟฟ้าแคโทดิกที่ศักย์ไฟฟ้า -1300 มิลลิโวลต์ และ (ข) ศักย์ไฟฟ้าแอโนดิกที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 100 ไมโครแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรของผิวเคลือบซีเรียม เปรียบเทียบกับผิวเคลือบโครเมต (Cr-CC) และผิวรองรับสังกะสี (EGS)

สำหรับผิวเคลือบที่เตรียมขึ้นจากสารละลายเข้มข้น 100 มิลลิโมลาร์ ใช้เวลาเคลือบ 360 นาที ซึ่งมีร้อยละพื้นที่การกัดกร่อนต่ำที่สุดร้อยละ 14 เมื่อเทียบกับผิวเคลือบซีเรียมที่เตรียมจากสภาวะอื่นจะเห็นว่านอกจากปฏิกิริยาแคโทดิกของผิวเคลือบชนิดนี้จะลดต่ำลงแล้ว ในส่วนของปฏิกิริยาแอโนดิกยังสังเกตเห็นช่วงพาสซีฟ

คล้ายกับที่พบในผิวเคลือบโครเมต เพียงแต่เป็นช่วงที่สั้นกว่าเท่านั้น ซึ่งแสดงว่า ผิวเคลือบซีเรียมที่เตรียมจากสภาวะนี้สามารถลดได้ทั้งปฏิกิริยาแอโนดิกและแคโทดิก จึงทำให้ผิวเคลือบมีความต้านทานการกัดกร่อนดีที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับผิวเคลือบซีเรียมที่เตรียมจากสภาวะอื่น

อย่างไรก็ตามผิวเคลือบซีเรียมนี้ยังมีความต้านทาน

การกัดกร่อนไม่ดีเท่ากับผิวเคลือบโครเมต ทั้งนี้อาจเป็นเพราะผิวเคลือบซีเรียมไม่สามารถลดปฏิกิริยาแอโนดิกได้ดีเท่ากับผิวเคลือบโครเมต (สังเกตจากความกว้างของช่วงพาสซีฟ) สำหรับกราฟโพลาริเซชันของผิวเคลือบจากสถานะอื่นนั้น มีลักษณะคล้ายกัน กล่าวคือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต้านแคโทดิกจะต่ำกว่าต้านแอโนดิก (ไม่ได้แสดงกราฟ) แสดงว่าผิวเคลือบชนิดนี้ทำหน้าที่เป็นผิวเคลือบป้องกันที่ลดการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน อย่างไรก็ตามสำหรับปฏิกิริยาแอโนดิก ไม่มีผิวเคลือบซีเรียมใดที่สังเกตพบช่วงพาสซีฟ นอกเหนือจากสถานะที่เตรียมจากสารละลายเคลือบเข้มข้น 100 มิลลิโมลาร์ เวลาเคลือบผิว 360 นาที ดังที่ได้กล่าวไว้แล้ว ด้วยสาเหตุที่ผิวเคลือบที่เตรียมจากสถานะนี้สามารถลดทั้งปฏิกิริยาแคโทดิก และแอโนดิก จึงอาจทำให้ผิวมีความต้านทานการกัดกร่อนมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับผิวเคลือบซีเรียมที่เตรียมจากสถานะอื่น

3.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาและองค์ประกอบของผิวเคลือบซีเรียมด้วย เทคนิค SEM-EDS

ในงานวิจัยนี้ทำการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและองค์ประกอบของผิวเคลือบซีเรียมด้วยเทคนิค SEM-EDS

เพื่อศึกษาความสัมพันธ์กับความต้านทานการกัดกร่อน โดยเลือกผิวเคลือบซีเรียมที่เตรียมจากสารละลายเคลือบเข้มข้น 100 มิลลิโมลาร์ เวลาเคลือบผิว 360 นาที ซึ่งเป็นสภาวะที่เกิดการกัดกร่อนน้อยที่สุด เป็นสภาวะหลักในการพิจารณาเปรียบเทียบกับสภาวะเคลือบผิวอื่นๆ ดังรายละเอียดต่อไปนี้

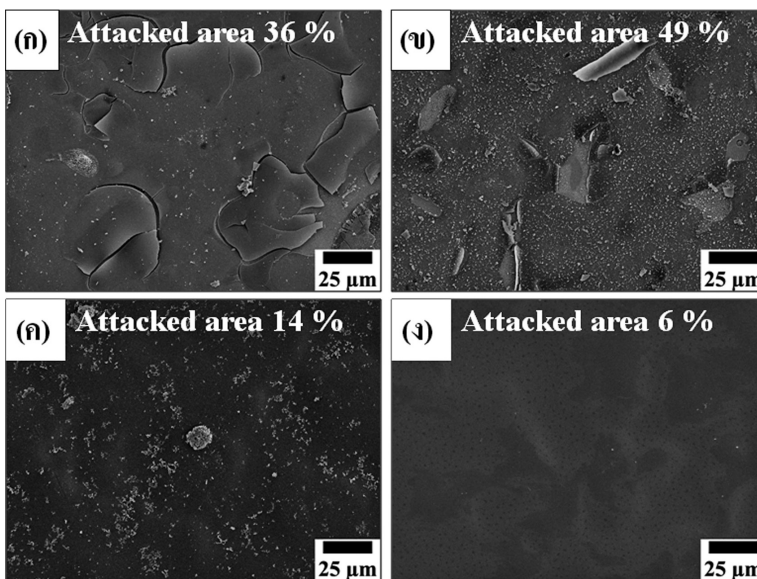
ตารางที่ 1 แสดงปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของซีเรียมที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS จากผิวเคลือบซีเรียมที่เตรียมจากสารละลายเคลือบเข้มข้น 1-100 มิลลิโมลาร์ เวลาเคลือบผิว 10 60 และ 360 นาที พบว่าการเพิ่มเวลาเคลือบผิวส่งผลให้ปริมาณซีเรียมในผิวเคลือบมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แต่เมื่อพิจารณาที่เวลาเคลือบผิวเดียวกัน การเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายเคลือบไม่ส่งผลต่อปริมาณซีเรียมในผิวเคลือบอย่างชัดเจน โดยปริมาณซีเรียมที่เพิ่มขึ้นนั้นน่าจะเป็นผลมาจากความหนาของผิวเคลือบที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามปริมาณซีเรียมที่เพิ่มไม่ได้ส่งผลให้ผิวเคลือบมีความต้านทานการกัดกร่อนเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 1 องค์ประกอบของผิวเคลือบซีเรียม ซึ่งเตรียมจากสารละลายเคลือบเข้มข้น 1 - 100 มิลลิโมลาร์ เวลาเคลือบผิว 10, 60 และ 360 นาที

ความเข้มข้นของสารละลายเคลือบ (มิลลิโมลาร์)	สภาวะเคลือบผิวซีเรียม		องค์ประกอบของผิวเคลือบ	
	เวลาเคลือบผิว (นาที)	ซีเรียม	สังกะสี	
1	10	4.03	95.97	
	60	8.17	91.83	
	360	16.75	83.25	
10	10	4.66	95.34	
	60	10.32	89.68	
	360	21.17	78.83	
100	10	4.90	95.10	
	60	7.82	92.18	
	360	18.20	81.80	

เมื่อพิจารณาหลักฐานวิทยาของผิวเคลือบซีเรียมที่มีปริมาณร้อยละของพื้นที่การกัดกร่อนแตกต่างกัน เปรียบเทียบกับผิวเคลือบโครเมตในรูปที่ 4 พบว่าผิวเคลือบซีเรียมที่เตรียมจากสารละลายเคลือบเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ เวลาเคลือบ 360 นาที (รูปที่ 4 (ก)) และสารละลายเคลือบเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ เวลาเคลือบผิว 60 นาที (รูปที่ 4 (ข)) ซึ่งมีพื้นที่การกัดกร่อนร้อยละ 36 และ 49 พบรอยแตก (Crack) บนผิวเคลือบ ส่วนผิวเคลือบซีเรียมที่มีพื้นที่การกัดกร่อนร้อยละ 14 ที่เตรียมจากสารละลายเข้มข้น 100 มิลลิโมลาร์ เวลา 360 นาที (รูปที่ 4 (ค)) ไม่พบรอยแตกของผิวเคลือบ เช่นเดียวกับผิวเคลือบโครเมตที่มีผิวเรียบ (รูปที่ 4 (ง)) ซึ่งมีพื้นที่การกัดกร่อนร้อยละ 6

จากผลการศึกษาจึงกล่าวได้ว่า ลักษณะผิวเคลือบที่เตรียมได้น่าจะส่งผลโดยตรงต่อความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบซีเรียม โดยหากผิวเคลือบมีรอยแตกจะทำให้ความเป็นผิวเคลือบป้องกันลดลง เนื่องจากไม่สามารถกันออกซิเจนไม่ให้เข้าทำปฏิกิริยารีดักชันกับผิวรองรับสังกะสีได้อย่างมีประสิทธิภาพ ส่งผลให้การกัดกร่อนเกิดขึ้นได้ง่ายกว่าผิวเคลือบที่ไม่มีรอยแตก ซึ่งสอดคล้องกับรายงานการวิจัยก่อนหน้านี้นี้เกี่ยวกับผิวเคลือบที่ปราศจากโครเมต [13, 14] และผิวเคลือบโครเมต [15] ที่พบว่า สมบัติต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบจะลดลงตามขนาดและปริมาณของรอยแตกที่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 4 หลักฐานวิทยาของผิวเคลือบซีเรียมซึ่งเตรียมจาก (ก) สารละลายเคลือบเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ เวลาเคลือบผิว 360 นาที (ข) สารละลายเคลือบเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ เวลาเคลือบผิว 60 นาที และ (ค) สารละลายเคลือบเข้มข้น 100 มิลลิโมลาร์ เวลาเคลือบผิว 360 นาที เปรียบเทียบกับ (ง) ผิวเคลือบโครเมต

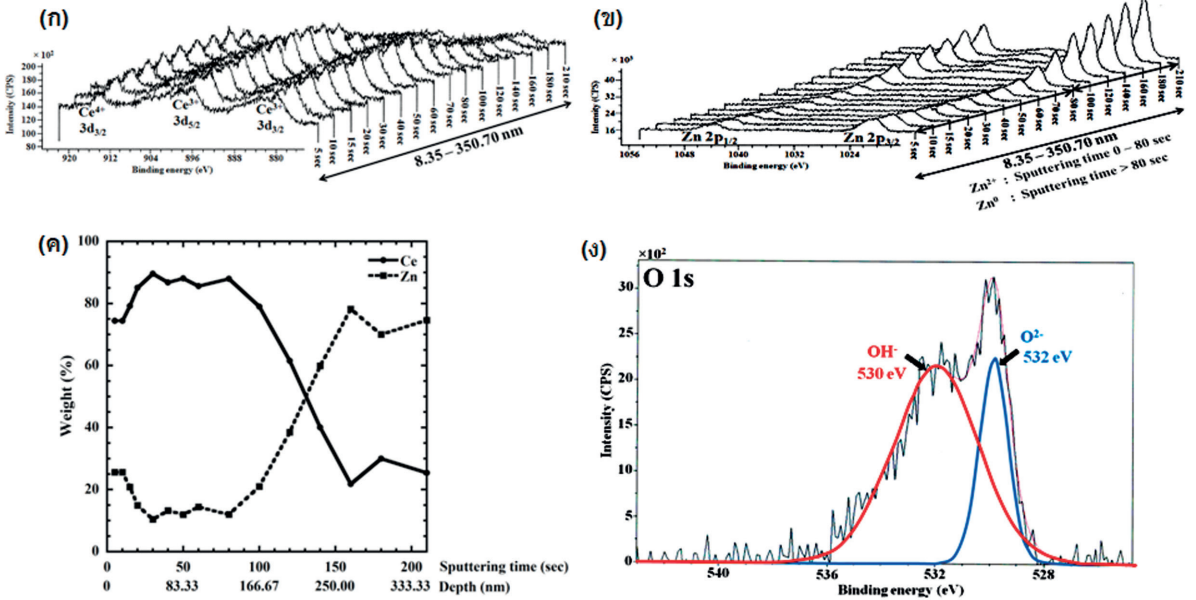
3.4 การวิเคราะห์เลขประจุของธาตุที่เป็นองค์ประกอบตามความหนาของผิวเคลือบด้วยเทคนิค XPS

ในหัวข้อนี้ได้เลือกผิวเคลือบซีเรียมที่เตรียมจากสารละลายเคลือบเข้มข้น 100 มิลลิโมลาร์ เวลาเคลือบผิว 360 นาที ซึ่งมีพื้นที่การกัดกร่อนน้อยที่สุด จากการทดสอบในสภาวะเร่งด้วยไอเกลือมาทำการศึกษากัน

รูปที่ 5 (ก) เป็น High resolution spectrum ของซีเรียม เมื่อใช้เวลาการขจัดผิว 5 - 21 วินาที หรือที่ความลึก 8.35 - 350.70 นาโนเมตร พบว่ามีสัญญาณเกิดขึ้น 3 ตำแหน่ง โดยมีจุดยอดของสัญญาณที่ค่า Binding energy ในช่วง 882 - 886, 898 - 902 และ 916 - 918 อิเล็กตรอนโวลต์ เมื่อเปรียบเทียบข้อมูลงานวิจัยก่อนหน้านี้ [12, 16] และฐานข้อมูล XPS ของ National Institute of Standards and Technology (NIST) [17] ระบุว่าสัญญาณที่ Binding energy ในช่วง 882 - 886 และ 898 - 902 อิเล็กตรอนโวลต์ เป็นสัญญาณของธาตุซีเรียมที่ $3d_{3/2}$ และ $3d_{5/2}$ Orbital ซึ่งมีเลขประจุ +3 (ซีเรียม (III)) ส่วนสัญญาณที่พบในช่วง 916 - 918 อิเล็กตรอนโวลต์ เป็นค่า Binding energy ของ $3d_{3/2}$ ของซีเรียมที่มีเลขประจุ +4 (ซีเรียม (IV)) โดยซีเรียม (III) มีความเข้ม (Intensity) ของสัญญาณมากกว่าซีเรียม (IV) แต่เมื่อใช้เวลาการขจัดผิวมากกว่า 80 วินาที หรือที่ความลึกประมาณ 133.33 นาโนเมตร เป็นต้นไป ความเข้มสัญญาณของซีเรียม (III) และซีเรียม (IV) ค่อยๆ ลดลง ดังรูปที่ 5 (ก) ในขณะที่ความเข้มสัญญาณของสังกะสีที่ 2p เริ่มเพิ่มขึ้น (รูปที่ 5 (ข)) จากความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของซีเรียม และสังกะสีกับความหนาของผิวเคลือบในรูปที่ 5 (ค) แสดงให้เห็นว่าเมื่อใช้เวลาขจัดผิว 80 วินาที ชั้นของผิวเคลือบซีเรียมได้ถูกขจัดออก (Sputtered) จนถึงชั้นผิวรองรับสังกะสี จึงกล่าวได้ว่าผิวเคลือบซีเรียมน่าจะมีความหนาประมาณ 133.33 นาโนเมตร (ใช้เวลาขจัดผิว 80 วินาที) โดยภายในผิวเคลือบซีเรียมประกอบไปด้วยสารประกอบซีเรียม (III) และซีเรียม (IV) และยังมีสารประกอบสังกะสีในปริมาณเล็กน้อยเป็นองค์ประกอบของผิวเคลือบอีกด้วย ซึ่งองค์ประกอบดังกล่าวคล้ายกับที่พบในงานวิจัยก่อนหน้านี้ [1, 12, 16]

เมื่อพิจารณาเลขประจุของสังกะสีตลอดความหนาของผิวเคลือบจากรูปที่ 5 (ข) พบว่ามีสัญญาณเกิดขึ้นที่ Binding energy ในช่วง 1043-1044 และ 1021-1023 อิเล็กตรอนโวลต์ จากข้อมูลงานวิจัยก่อนหน้านี้ [16] และฐานข้อมูล XPS ของ NIST [17] ระบุว่าสัญญาณที่ Binding energy ดังกล่าวเป็นสังกะสีที่ $2p_{3/2}$ และ $2p_{1/2}$ Orbital ตามลำดับแต่ไม่สามารถจำแนกเลขประจุของสังกะสีได้ เพราะสังกะสีที่มีเลขประจุเท่ากับ 0 และ +2 มีค่า Binding energy ใกล้เคียงกันซึ่งจากรายงานการวิจัยก่อนหน้านี้ [2] ระบุว่าช่วงที่สัญญาณของซีเรียมยังคงมีความเข้มสูง สังกะสีจะมีเลขประจุ +2 (Zn^{2+}) ซึ่งเกิดจากการละลายออกของผิวรองรับสังกะสีแล้วเกิดการเปลี่ยนรูปเป็นสารประกอบสังกะสีไฮดรอกไซด์ ($Zn(OH)_2$) และออกไซด์ (ZnO) เป็นองค์ประกอบอยู่ในผิวเคลือบซีเรียม ต่อมาเมื่อความเข้มของสัญญาณซีเรียมลดลง และความเข้มของสัญญาณสังกะสีเพิ่มขึ้น จะพบสังกะสีที่มีเลขประจุเท่ากับ 0 (Zn^0) เนื่องจากเป็นชั้นของผิวรองรับสังกะสี ดังนั้นในงานวิจัยนี้ผิวเคลือบซีเรียมที่มีความหนาประมาณ 133.33 นาโนเมตร หรือเมื่อใช้เวลาขจัดผิวน้อยกว่า 80 วินาที น่าจะเป็นสังกะสีที่มีเลขประจุ +2 ซึ่งอยู่ในรูปของสารประกอบสังกะสีไฮดรอกไซด์ และสังกะสีออกไซด์ ในขณะที่ความลึกมากกว่า 133.33 นาโนเมตร สังกะสีน่าจะมีเลขประจุเท่ากับ 0 ซึ่งเป็นสัญญาณของชั้นผิวรองรับสังกะสี

รูปที่ 5 (ง) เป็น High resolution spectrum ของออกซิเจน เมื่อใช้เวลาขจัดผิว 5 วินาที หรือที่ความลึก 8.35 นาโนเมตร พบว่าเครื่อง XPS สามารถแยกสเปกตรัมออกได้ 2 ตำแหน่ง ซึ่งมีค่า Binding energy เท่ากับ 530 และ 532 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งระบุว่าเป็นพันธะออกไซด์ (O^{2-} bond) และพันธะไฮดรอกไซด์ (OH^- bond) ตามลำดับ เมื่อนำผลการวิเคราะห์ XPS เปรียบเทียบกับข้อมูลของงานวิจัยก่อนหน้านี้ [2, 16-17] คาดว่าเป็นพันธะของสารประกอบซีเรียม และสารประกอบสังกะสีในรูปของไฮดรอกไซด์และออกไซด์ ดังแสดงในตารางที่ 2



รูปที่ 5 High resolution spectrum ของ (ก) ซีเรียมที่ 3d Orbital (ข) สังกะสีที่ 2p Orbital โดยใช้ เวลาการขจัดผิว 5 - 210 วินาที หรือที่ความลึก 8.35 - 350.70 นาโนเมตร (ค) ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของซีเรียม และสังกะสีตลอดความหนาของผิวเคลือบซีเรียม และ (ง) High resolution spectrum ของออกซิเจนที่ 1s Orbital เมื่อใช้เวลาการขจัดผิว 5 วินาที หรือที่ความลึก 8.35 นาโนเมตร ซึ่งวิเคราะห์จากผิวเคลือบซีเรียมที่เตรียมจากสารละลายเคลือบเข้มข้น 100 มิลลิโมลาร์ ระยะเวลาเคลือบ 360 นาที

ตารางที่ 2 องค์ประกอบที่เป็นไปได้ของผิวเคลือบซีเรียม ซึ่งเตรียมจากสารละลายเคลือบเข้มข้น 100 มิลลิโมลาร์ เวลาเคลือบ 360 นาที

ชนิดธาตุ	เลขประจุ	ชนิดพันธะ	ชนิดสารประกอบ
ซีเรียม	+3	ไฮดรอกไซด์	ซีเรียม (III) ไฮดรอกไซด์ (Ce(OH) ₃)
		ออกไซด์	ซีเรียม (III) ออกไซด์ (Ce ₂ O ₃)
	+4	ไฮดรอกไซด์	ซีเรียม (IV) ไฮดรอกไซด์ (Ce(OH) ₄)
		ออกไซด์	ซีเรียม (IV) ออกไซด์ (CeO ₂)
สังกะสี	+2	ไฮดรอกไซด์	สังกะสี (II) ไฮดรอกไซด์ Zn(OH) ₂
		ออกไซด์	สังกะสี (II) ออกไซด์ (ZnO)

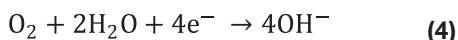
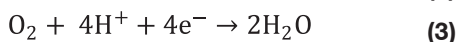
สำหรับกลไกการเกิดสารประกอบต่างๆ ในผิวเคลือบซีเรียมสามารถอธิบายได้ ดังนี้ [2, 12]

1. เมื่อมีการจุ่มผิวรองรับสังกะสีลงในสารละลายเคลือบซีเรียมในเตาทจะเกิดปฏิกิริยาการละลายออกของสังกะสีดังสมการที่ (1)

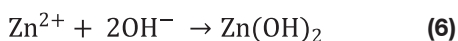


จากการละลายออกของสังกะสีจะทำให้ไอออนสังกะสีเป็นองค์ประกอบอยู่ในสารละลายเคลือบ

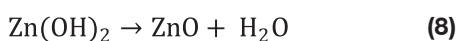
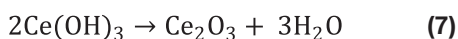
2. เกิดปฏิกิริยารีดักชันของไอออนไฮโดรเจน และออกซิเจนตามสมการที่ (2)-(4) ทำให้ Local pH สูงขึ้น



3. เมื่อ Local pH สูงขึ้นไอออนซีเรียม (III) และไอออนสังกะสีที่มีอยู่ในสารละลายเคลือบจะไปทำปฏิกิริยากับไอออนไฮดรอกไซด์ เกิดเป็นสารประกอบซีเรียม (III) ไฮดรอกไซด์ และสารประกอบสังกะสี (II) ไฮดรอกไซด์ ดังสมการที่ (5) และ (6) ตามลำดับ

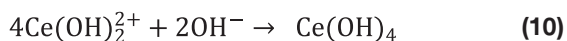
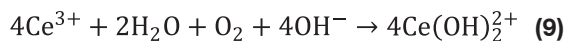


4. สารประกอบซีเรียม (III) ไฮดรอกไซด์ และสารประกอบสังกะสี (II) ไฮดรอกไซด์จะเกิดปฏิกิริยาการดึงน้ำออก (Dehydration reaction) เกิดเป็นสารประกอบซีเรียม (III) ออกไซด์และสังกะสี(II) ออกไซด์ ดังสมการที่ (7) และ (8) ตามลำดับ



5. การเกิดสารประกอบซีเรียม (IV) ไฮดรอกไซด์สามารถเกิดได้จากซีเรียม (III) ไอออนถูกออกซิไดซ์ด้วยออกซิเจน เกิดเป็นไอออนซีเรียม (IV) ไฮดรอกไซด์

($\text{Ce}(\text{OH})_2^+$) เมื่อ Local pH สูงขึ้น ไอออนนี้จะทำปฏิกิริยากับไอออนไฮดรอกไซด์เกิดเป็นสารประกอบซีเรียม (IV) ไฮดรอกไซด์ดังสมการที่ (9) และ (10) ตามลำดับ



6. การเกิดสารประกอบซีเรียม (IV) ออกไซด์สามารถเกิดได้จากสารที่ซีเรียม (IV) ไฮดรอกไซด์เกิดปฏิกิริยาการดึงน้ำออก และ/หรือเกิดจากสารประกอบซีเรียม (III) ไฮดรอกไซด์ (สมการที่ (5)) ถูกออกซิไดซ์ด้วยออกซิเจน จึงเกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็นสารประกอบซีเรียม (IV) ออกไซด์ ดังสมการที่ (11) และ (12) ตามลำดับ



จากผลการวิเคราะห์เลขประจุของธาตุที่เป็นองค์ประกอบตลอดความหนาของผิวเคลือบซีเรียมด้วยเทคนิค XPS เปรียบเทียบกับสมบัติความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบพบว่า ผิวเคลือบที่เตรียมจากสภาวะนี้มีความเข้มของสัญญาณซีเรียม (III) มากที่สุดตลอดความหนาของผิวเคลือบ (133 นาโนเมตร) รองลงมาคือ ซีเรียม (IV) แสดงว่าผิวเคลือบนี้มีสารประกอบซีเรียม (III) เป็นองค์ประกอบหลักของผิวเคลือบประกอบกับผลของความหนาของชั้นผิวเคลือบ จึงส่งผลให้มีความต้านทานการกัดกร่อนดีที่สุดเมื่อเทียบกับสภาวะอื่น ซึ่งสอดคล้องกับรายงานวิจัยก่อนหน้านี้ [12] ที่รายงานว่าสารประกอบซีเรียม (III) ทำให้สมบัติด้านความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบดีขึ้น

จากผลการศึกษาสมบัติของผิวเคลือบซีเรียมพบว่าผิวเคลือบมีความต้านทานการกัดกร่อนมากกว่าผิวรองรับสังกะสี เนื่องจากผิวเคลือบทำหน้าที่เป็นผิวเคลือบป้องกันที่ลดปฏิกิริยาแคโทดิกเป็นหลัก ซึ่งผลของการลดปฏิกิริยาแคโทดิกลงนี้จะทำให้ปฏิกิริยาแอโนดิก และปฏิกิริยาการกัดกร่อนรวมลดลงด้วย โดยสมบัติด้านความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบชนิดนี้จะขึ้นอยู่กับ

ประสิทธิภาพการเป็นผิวเคลือบป้องกันเท่านั้น จึงทำให้ความต้านทานการกัดกร่อนไม่ดีเท่าผิวเคลือบโครเมต โดยพบว่าสมบัติด้านความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบชนิดนี้จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้นของสารละลายเคลือบและเวลาเคลือบผิว หรือความหนาของผิวเคลือบ อย่างไรก็ตามถึงแม้ว่าผิวเคลือบจะมีความหนามากแต่หากมีรอยแตกเกิดขึ้นในผิวเคลือบก็จะทำให้ประสิทธิภาพในการป้องกันการกัดกร่อนลดลงด้วย ส่วนปัจจัยอื่นๆ เช่น องค์ประกอบทางเคมีของผิวเคลือบจะไม่ส่งผลโดยตรงกับความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบ ซึ่งสมบัติของผิวเคลือบซีเรียมดั่งที่ได้กล่าวมาจะมีความนำไปเปรียบเทียบกับผิวเคลือบโมลิบดีนัมในส่วนที่ 2 ต่อไป

5. สรุปผลการทดลอง

5.1 ผิวเคลือบซีเรียม ซึ่งเป็นผิวเคลือบคอนเวอร์ชันปราศจากโครเมตที่เตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้ สามารถปกป้องและยืดเวลาการเกิดสนิมขาวให้กับผิวรองรับสังกะสีได้ แม้ว่าจะยังไม่ดีเท่าผิวเคลือบโครเมตก็ตาม (ผิวเคลือบซีเรียมมีพื้นที่การกัดกร่อนร้อยละ 14 ในขณะที่ผิวเคลือบโครเมตมีพื้นที่การกัดกร่อนร้อยละ 6) ทั้งนี้เนื่องจากผิวเคลือบซีเรียมเป็นผิวเคลือบป้องกันที่ทำหน้าที่กันไม่ให้ผิวรองรับสังกะสีทำปฏิกิริยากับสิ่งแวดล้อมเพียงอย่างเดียว ในขณะที่ผิวเคลือบโครเมตเป็นทั้งผิวเคลือบป้องกัน และยังเป็นผิวเคลือบที่มีสมบัติการซ่อมแซมตัวเองได้ด้วย ดังนั้นเมื่อผิวเคลือบถูกทำลายด้วยแรงทางกลหรือไอออนที่รุนแรง ผิวเคลือบจะเกิดการซ่อมแซมตัวเอง จึงทำให้ผิวเคลือบบริเวณที่ถูกทำลายกลับมาป้องกันการกัดกร่อนจากสิ่งแวดล้อมได้อีกครั้ง

5.2 ผิวเคลือบซีเรียม ที่เตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้สามารถเพิ่มสมบัติด้านความต้านทานการกัดกร่อนให้กับผิวรองรับสังกะสีได้ โดยผิวเคลือบนี้จะลดปฏิกิริยาแคโทดิก โดยทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้ออกซิเจนเข้าไปทำปฏิกิริยากับผิวรองรับลดลง ส่งผลให้ปฏิกิริยาแอโนดิกและปฏิกิริยาการกัดกร่อนโดยรวมลดลงด้วย

5.3 ผิวเคลือบซีเรียมที่มีสมบัติความต้านทานการกัดกร่อนที่ดีเป็นผิวเคลือบที่ไม่มีรอยแตก (มีความสมบูรณ์) และมีความหนามาก ซึ่งเตรียมได้จากสารละลายเคลือบความเข้มข้นสูงและเวลาการเคลือบนาน

6. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนงบประมาณจากศูนย์ประสานงานนักเรียนทุนรัฐบาลทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (ศนวท.) กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี และสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ปีงบประมาณ 2553

7. เอกสารอ้างอิง

1. Ghosh, S.K., 2008, *Self-Healing Materials: Fundamentals Design Strategies and Application*, Weinheim, Wiley-VCH, pp. 1, 101-114.
2. Aramaki, K., 2001, "Treatment of Zinc Surface with Cerium(III) Nitrate to Prevent Zinc Corrosion in Aerated 0.5 M NaCl," *Corrosion Science*, 43 (11), pp. 2201-2215.
3. Kong, G., Lingyan, L., Lu, J., Che, C. and Zhong, Z., 2011, "Corrosion Behavior of Lanthanum-Based Conversion Coating Modified with Citric Acid on Hot Dip Galvanized Steel in Aerated 1 M NaCl Solution," *Corrosion Science*, 53 (4), pp. 1621-1626.
4. Montemor, M.F., Simoes, A.M. and Ferreira, M.G.S., 2002, "Composition and Corrosion Behavior of Galvanised Steel Treated with Rare-Earth Salts : The Effect of the Cation," *Progress in Organic Coatings*, 44 (2), pp. 111-120.
5. Almeida, E., Diamantino, T.C., Figueiredo, M.O. and Sa, C., 1998, "Oxidising Alternative Species to Chromium VI in Zinc Galvanised Steel Surface Treatment. Part 1-A Morphological and Chemical Study," *Surface and Coatings Technology*, 106 (1), pp. 8-17.
6. da Silva, C.G., Correia, A.N., de Lima-Neto, P., Margarit, I.C.P. and Mattos, O.R., 2005, "Study of Conversion Coatings Obtained from Tungstate-Phosphoric Acid Solutions," *Corrosion Science*, 47 (3), pp. 709-722.

7. Zou, Z., Li, N., Li, D., Liu, H. and Mu, S., 2011, "A Vanadium-Based Conversion Coating as Chromate Replacement for ElectroGalvanized Steel Substrates," *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2), pp. 503-507.
8. Montemor, M.F., Simoes, A.M., Ferreira, M.G.S. and Carmezim, M.J., 2008, "Composition and Corrosion Resistance of Cerium Conversion Films on the AZ31 Magnesium Alloy and Its Relation to the Salt Anion," *Applied Surface Science*, 254 (6), pp. 1806-1814.
9. Cecilio, P., Duarte, R.G. and Simoes, A.M., 2007, "The Effect of Cerium Nitrate on the Corrosion Behavior of ElectroGalvanized Steel Substrates, Evaluated by XPS and SVET," in *Innovative Pre-Treatment Techniques to Prevent Corrosion of Metallic Surfaces*, CRC Press, Boca Raton, pp. 110-118.
10. Motte, C., Maury, N., Olivier, M.G., Petitjean, J.P. and Willem, J.F., 2005, "Cerium Treatments for Temporary Protection of Electroplated Steel," *Surface and Coatings Technology*, 200 (7), pp. 2366-2375.
11. Hosseini, M., Ashassi-Sorkhabi, H. and Ghiasvand, H.A.Y., 2007, "Corrosion Protection of Electro-Galvanized Steel by Green Conversion Coatings," *Journal of Rare Earths*, 25 (5), pp. 537-543.
12. Montemor, M.F., Simoes, A.M., and Ferreira, M.G.S., 2001, "Composition and Behavior of Cerium Films on Galvanized Steel," *Progress in Organic Coatings*, 43 (4), pp. 274-281.
13. Treacy, G.M., Wilcox, G.D. and Richardson, M.O.W., 1999, "Behaviour of Molybdate-Passivated Zinc Coated Steel Exposed to Corrosive Chloride Environments," *Journal of Applied Electrochemistry*, 29 (5), pp. 647-654.
14. Magalhes, A.A.O., Margarit, I.C.P. and Mattos, O.R., 2004, "Molybdate Conversion Coatings on Zinc Surfaces," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 572 (2), pp. 433-440.
15. Zhang, X., van den Bos, C., Sloof, W.G., Hovestad, A., Terryn, H. and de Wit, J.H.W., 2005, "Comparison of the Morphology and Corrosion Performance of Cr(VI)- and Cr(III)-Based Conversion Coatings on Zinc," *Surface and Coatings Technology*, 199 (1), pp. 92-104.
16. Arenas, M.A. and de Damborenea, J.J., 2004, "Surface Characterisation of Cerium Layers on Galvanized Steel," *Surface and Coatings Technology*, 187 (2-3), pp. 320-325.
17. Wagner, C.D., Naumkin, A.V., Kraut-Vass, A., Allison, J.W., C.J., P. and Rumble, J.J.R., NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database, [Online], Available : <http://srdata.nist.gov/xps/selEnergyType.aspx>.