บทที่ 3

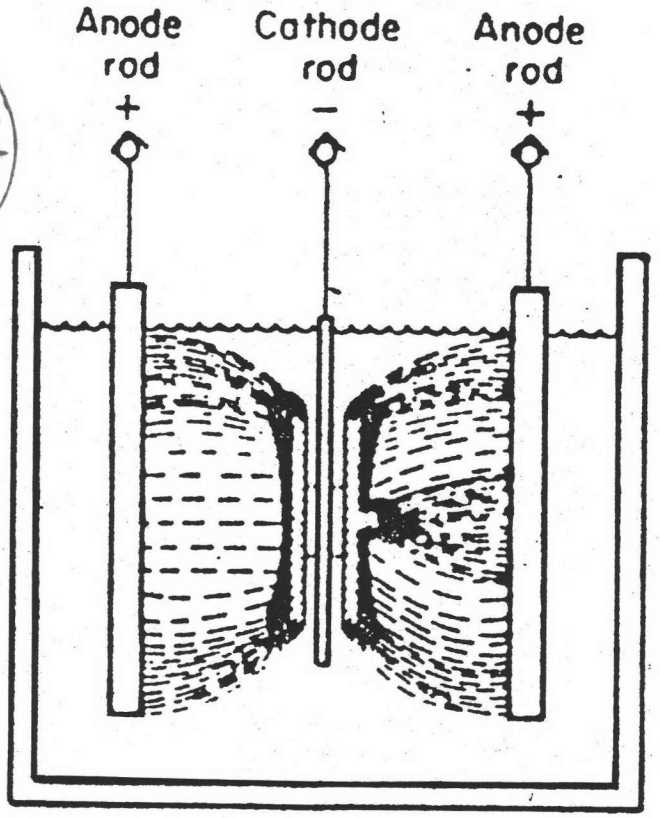
วิจารณ์และสรุป

1. การเคลือบดีบุกบนแผ่นเหล็กด้วยกระแสไฟฟ้า

ในการเคลือบโลหะด้วยกระแสไฟฟ้า ถ้าเราพิจารณาโลหะที่เคลือบติดมีลักษณะเป็นผลึก (Crystalline) ลักษณะภายนอกที่ปรากฏให้เห็น จะขึ้นอยู่กับอัตราการเติบโตของผลึกและอัตราการเกิดนิวคลีไอ (Nuclei) ใหม่ การใช้ความหนาแน่นกระแสต่ำนั้น ทำให้การดิสชาร์จ (Discharge) ของอิออนเกิดขึ้นอย่างช้า ๆ ทำให้การเติบโตของนิวคลีไอมากกว่าการเกิดนิวคลีไอใหม่ ทำให้ได้ผิวเคลือบที่มีผลึกขนาดใหญ่ เมื่อความหนาแน่นกระแสสูงขึ้น อัตราการเกิดนิวคลีไอจะเพิ่มขึ้น ผิวเคลือบที่ได้จะเป็นผลึกที่ละเอียดขึ้น กรณีที่ใช้ความหนาแน่นกระแสสูงเกินไป อาจทำให้เกิดก๊าซไฮโดรเจนในขณะเดียวกับการเกิดรีดักชันของโลหะ ซึ่งการเกิดก๊าซนี้มักจะทำให้สารละลายบริเวณใกล้กับแคโธด มีความเป็นเบสสูงขึ้น จากนั้นจะมีการตกตะกอนของไฮดรัสออกไซด์ (Hydrous oxides) หรือ เบสิกซอลต์ (Basic salts) ซึ่งจะทำให้ผิวเคลือบมีเกรนละเอียดและมีสีคล้ำ

จากการศึกษาความหนาแน่นกระแสโดยใช้ฮัลล์เซล แผ่นเคลือบที่ได้จากการเคลือบด้วยฮัลล์เซลด้านที่อยู่ในแอโนดหรือระยะL ต่ำ จะได้รับความหนาแน่นกระแสสูงกว่าบริเวณที่มีระยะ L สูงกว่า ดังนั้นบริเวณผิวเคลือบที่มีระยะ L 1.27 ซม. มีลักษณะเป็นสีเทา-ขาว มีความพรุน จึงเกิดจากการดิสชาร์จของไฮโดรเจนขณะโลหะเกิดรีดักชัน และมีการตกตะกอนของเบสิกซอลต์ร่วมด้วย และจากการที่ผิวเคลือบมีลักษณะพรุน ทำให้การปกคลุมโลหะฟื้นได้ไม่ทั่วถึง เมื่อนำไปทดสอบการทนต่อการกัดกร่อน เช่น ทดสอบด้วยซัลเฟอร์ไดออกไซด์ จึงพบว่ามีแนวโน้มที่จะเกิดสนิมได้ดีกว่า ผิวเคลือบที่มีลักษณะเรียบ ซึ่งมีการจัดเรียงตัวของผลึกดีกว่า

การศึกษาผลของระยะห่างระหว่างขั้วจะสัมพันธ์กับการกระจายของกระแส (Current distribution) ซึ่งตามปกติสำหรับขั้วแอโนดที่มีลักษณะเป็นแผ่นหรือเป็นแท่งจะมีลักษณะการกระจายของกระแสดังรูป



รูปที่ 9 แสดงการกระจายของกระแส

จะเห็นได้ว่าฟลักซ์ของกระแสจะหนาแน่นบริเวณขอบของชิ้นงานและบริเวณที่เป็นจุดหรือแหลมออกมา ยกเว้นกรณีที่ความต้านทานของสารละลายมีค่าต่ำมาก กระแสจะไหลอย่างเร็วไปยังบริเวณที่ใกล้ที่สุดมากกว่าบริเวณที่มีระยะไกลกว่า การจัดให้แอโนดอยู่ห่างจากแคโธดมาก ๆ จะทำให้กระแสกระจายได้ดี ความหนาแน่นของฟลักซ์ในแต่ละจุดไม่แตกต่างกันมาก แต่การจัดให้ระยะห่าง ไกลเกินไปจะมีผลทำให้การเคลือบติดของผิวเคลือบเป็นไปอย่างช้า ๆ และจะได้ผิวเคลือบที่บางกว่าการใช้ระยะระหว่างขั้วต่ำ ๆ ในระยะเวลาที่เท่ากัน สำหรับผลของอุณหภูมิ การเพิ่มอุณหภูมิจะมีผลใน 2 ประการ ซึ่งตรงข้ามกัน ประการแรก การเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้การแพร่ (Diffustion) เกิดได้ดีขึ้น มีผลทำให้ผิวเคลือบมีการเคลือบติดอย่างหยาบและพรุน ในทางตรงข้ามการเติบโตของผลึกจะเกิดเกาะกันหยาบขึ้น นอกจากนั้นการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้การเกิดไฮโดรเจนโอเวอร์โวลเทจ (Hydrogen overvoltage) ลดลง ดังนั้นโอกาสที่จะเกิดก๊าซและการตกตะกอนของเบสิกซอล์ตลดลง ดังนั้นจากผลการทดสอบการทนต่อซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ จึงไม่ได้มีแนวโน้มไปในทางเดียวกัน

แต่อย่างไรก็ตามอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดคือ อุณหภูมิที่ทำให้การแพร่เกิดได้ดีขึ้น ผลึกเติบโตและเกาะกันหยาบขึ้น และทำให้ไฮโดรเจนโอเวอร์โวลเทจเกิดน้อย

ประสิทธิภาพของกระแส เป็นเทอมที่หมายถึง อัตราส่วนระหว่างการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสิ่งที่เราสนใจต่อการเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่เกิดขึ้นทั้งหมด ดังสมการ

$$\text{ประสิทธิภาพของกระแส} = 100 \times \frac{\text{น้ำหนักเคลือบติดจริง}}{\text{น้ำหนักที่ควรจะได้ตามทฤษฎี}}$$

โดยทั่วไปประสิทธิภาพของกระแสจะมีค่าลดลงเมื่อใช้ความหนาแน่นกระแสสูง เนื่องจากที่ความหนาแน่นกระแสสูงมักจะเกิดปฏิกิริยาอื่น ๆ ร่วมกับการรีดักชันของโลหะ เช่น การเกิดก๊าซ และการตกตะกอนของเบสิกซอลต์เพิ่มมากขึ้นดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ดังนั้นประสิทธิภาพของกระแสที่ความหนาแน่นกระแสในการเคลือบดีบุก 1.08 แอมแปร์/40.32 ตร.ซม. จึงมีค่าสูง

2. <u>การศึกษาสภาวะในการแพซซิเวชัน</u>

การเกิดฟิล์มแพซซิเวชันจากขบวนการแคโธดิกไดโครเมต ทรีทเมนต์ บนแผ่นเหล็กวิลาส เกิดจากปฏิกิริยาที่ต่อเนื่องกันเป็นขั้นตอนตามลำดับดังนี้ คือ

1) มีการสร้างฟิล์มโครเมียมออกไซด์ ขั้นปฐมภูมิ (Primary film)

$Cr\ (VI) \longrightarrow Cr\ (III)$

2) ทิน(IV)ออกไซด์เกิดรีดักชัน แล้วมีผลทำให้ฟิล์มขั้นปฐมภูมิแข็งแรงขึ้น (Strengthening)

$3Sn\ (IV) + 2Cr\ (III) \longrightarrow 3Sn\ (II) + 2Cr\ (0)$

3) มีการสร้างฟิล์มโครเมียมออกไซด์ ขั้นทุติยภูมิ (Secondary film)

4) มีการเปลี่ยนแปลงของฟิล์มในขณะที่มีการเกิดไฮโดรเจน (Hydrogen evolution)

$Cr\ (VI) \longrightarrow Cr(III)$

$2H^{+} \longrightarrow H_2$

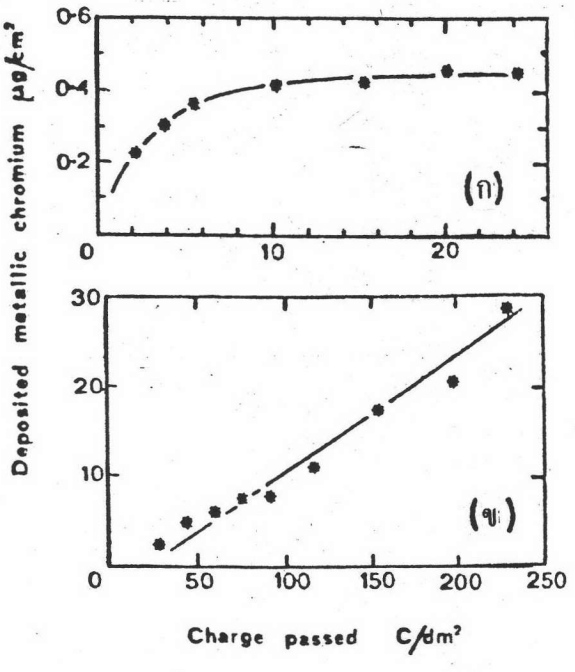
5) เกิดไฮโดรเจนอีโวลูชัน, การดีโพสิชัน (Deposition) ของโลหะโครเมียม และโครเมียมออกไซด์

$2H^+ \longrightarrow H_2$

Cr (III) $\longrightarrow$ Cr (0)

Cr (VI) $\longrightarrow$ Cr (III)

โดยรวมแล้วถ้าเปรียบเทียบระหว่างการเกิดโลหะโครเมียมจากขบวนการแคโธดิกไดโครเมต กับการเคลือบโลหะโครเมียมลงบนพื้นเหล็ก เมื่อพิจารณาปริมาณโลหะโครเมียมกับปริมาณประจุที่ใช้แล้วจะแตกต่างดังรูป



รูปที่ 10 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างโลหะโครเมียมที่เกิดจากขบวนการแคโธดิกไดโครเมต (ก) และ การเคลือบโลหะโครเมียมบนเหล็ก (ข)

(ก) เป็นแผ่นเหล็กวิลาสที่เคลือบโดยการใช้กระแสไฟฟ้าผ่านการรีไฟล์ ล้างในสารละลายด่างแพชชิเวชันใน $Na_2Cr_2O_7.2H_2O$ 25 กรัม/ลิตร pH 5.1 อุณหภูมิ 47^o - 49^oC ความหนาแน่นกระแส 2 แอมแปร์/ตร.ซม.

(ข) เป็นแผ่นเหล็กผ่านการรีดเย็น ล้างในสารละลายด่าง เคลือบใน CrO_3 50 กรัม/ลิตร ใช้ H_2SO_4 0.5 กรัม/ลิตร ความหนาแน่นกระแส 20 แอมแปร์/ตร.ซม.

ดังนี้แสดงว่าปริมาณโลหะโครเมียมที่เกิดขึ้นนั้นมีค่าจำกัด ซึ่งการเกิดโลหะโครเมียมอาจจะขึ้นกับปัจจัยในการทดลอง เช่น อุณหภูมิ ความเป็นกรด และสิ่งปลอมปนที่มีอยู่ในสารละลาย

เมื่อพิจารณาผลของความหนาแน่นกระแส ที่ความหนาแน่นกระแสต่ำจะทำให้การเกิดโลหะโครเมียมมีน้อยในขณะที่ความหนาแน่นกระแสสูงโอกาสที่จะเกิดก๊าซมีมากขึ้นทำให้การเกิดโลหะโครเมียมน้อยลงและมีความทนต่อการกัดกร่อนและการเกิดสนิมต่ำ สำหรับความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไดโครเมตที่ระดับต่าง ๆ กันจะมีพีเอชต่างกัน กล่าวคือ สารละลายที่มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นจะมีพีเอชลดลง ผลของความเข้มข้นจะมีส่วนสัมพันธ์กันความหนาแน่นกระแส ผลของความเข้มข้นต่ออัตราการเกิดนิวเคลียสนั้นไม่แน่นอน และในกรณีที่เป็นฟิล์มแพซซิเวชัน ซึ่งแตกต่างจากการเคลือบโลหะ โดยทั่วไปโลหะโครเมียมที่เคลือบติดบนดีบุกขณะแพซซิเวชัน เกิดจากฟิล์มของโครเมียมออกไซด์ที่ก่อเกิดขึ้นในขั้นแรก ซึ่งเมื่อเกิดดีโพลิชันแล้ว แผ่นแคโธดจะเปลี่ยนสภาพจากขั้วดีบุกกลายเป็นขั้วโครเมียม ซึ่งจะทำให้การดีโพลิชันของโลหะโครเมียมหยุดลง ซึ่งปริมาณโลหะโครเมียมที่เคลือบติดจะถูกจำกัดด้วยปริมาณโครเมียมออกไซด์ปฐมภูมิที่เกิดในตอนแรก แต่อย่างไรก็ตาม ความเข้มข้นของไดโครเมตที่เพิ่มขึ้นอยู่ในช่วง 13 - 74 กรัม/ลิตร $Na_2Cr_2O_7.2H_2O$ จะไม่มีผลต่อปริมาณโลหะโครเมียมที่เคลือบติด ส่วนการเพิ่มพีเอชจะทำให้ปริมาณโลหะโครเมียมน้อยลง นั่นแสดงว่าเมื่อใช้สารละลายโซเดียมไดโครเมตที่ความเข้มข้นต่ำ ซึ่งมีพีเอชสูง น่าจะทำให้โลหะโครเมียมเกิดได้น้อยลง จึงมีความทนทานต่อการกัดกร่อนต่ำ ส่วนที่ความเข้มข้นสูงซึ่งมีพีเอชต่ำมีความทนทานต่อการกัดกร่อนต่ำ อาจเป็นเพราะในขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของฟิล์ม มีการเกิดไฮโดรเจนอีโวลูชันในปริมาณมาก เนื่องจากพีเอชต่ำ ทำให้เกิดก๊าซมากเกินไปและรบกวนการเปลี่ยนแปลงของฟิล์มได้

ผลของระยะห่างระหว่างขั้วในการแพซซิเวชัน เนื่องจากปริมาณโลหะโครเมียมที่เกิดจะขึ้นอยู่กับการเกิดโครเมียมออกไซด์ชั้นปฐมภูมิ ดังนั้นในการพิจารณาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดโครเมียมออกไซด์ชั้นปฐมภูมิจะใช้พื้นฐานเดียวกับผลของระยะห่างระหว่างขั้วในการเคลือบดีบุก ส่วนผลของอุณหภูมิ ฟิล์มที่เกิดจากการแพซซิเวชันที่อุณหภูมิสูงจะเกิดโลหะโครเมียมมากกว่าที่อุณหภูมิต่ำ และทนต่อการเกิดการกัดกร่อนได้ดี จากผลการทดลอง การที่แพซซิเวชันที่อุณหภูมิ 55 และ 60°C ทนต่อการกัดกร่อนได้น้อยกว่าที่อุณหภูมิ 45°C อาจเกิดเนื่องจาก

การเพิ่มอุณหภูมิทำให้การเกิดไฮโดรเจนโอเวอร์โวลเทจลดลง ทำให้การเกิดโครเมียมออกไซด์ชั้นปฐมภูมิลดลงและเป็นผลให้ปริมาณโลหะโครเมียมลดลง ซึ่งสัมพันธ์กับการทนต่อการกัดกร่อนได้ต่ำลง

ในการเคลือบดีบุกบนแผ่นเหล็กบางครั้งอาจจะพบว่าชั้นดีบุกปกคลุมพื้นเหล็กได้ไม่ทั่วถึง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในปัจจุบันที่มีการลดต้นทุนการผลิตโดยการลดปริมาณดีบุกลงทำให้ฟิล์มแพซซิเวชันมีบทบาทมากขึ้นที่จะช่วยปกคลุมพื้นผิวดีบุกและเหล็กจากการกัดกร่อนโดยทั่วไป ฟิล์มที่ดีนั้นจะต้องสามารถปกคลุมพื้นผิวดีบุกได้ดี ซึ่งจะประเมินคุณสมบัตินี้ได้จากการทดสอบการทนต่อการเกิดซัลไฟด์สเตน และการเปรียบเทียบการเติบโตของชั้นออกไซด์ ซึ่งจะพบว่าผลที่ได้จากการทดสอบการทนต่อการเกิดซัลไฟด์สเตนจะสัมพันธ์กับปริมาณโลหะโครเมียมที่เกิดในชั้นฟิล์ม ดังนั้นพิจารณาตารางที่ 17 การแพซซิเวชันโดยใช้ความเข้มข้นสารละลายโซเดียมไดโครเมต 30 กรัมต่อลิตร จึงได้แผ่นเหล็กวิลาสที่ทนต่อการเกิดซัลไฟด์สเตนได้ดีกว่าที่ความเข้มข้น 20 กรัมต่อลิตร ซึ่งเป็นผลของความเข้มข้น ระยะห่างระหว่างขั้ว อุณหภูมิ และความหนาแน่นกระแสดังที่ได้กล่าวมาแล้วในข้างต้น ส่วนการเติบโตของชั้นโครเมียมออกไซด์ของแผ่นเหล็กวิลาสที่แพซซิเวชันที่สภาวะต่าง ๆ กัน จะมีการเพิ่มของโครเมียมออกไซด์อยู่ในช่วง 0.2 - 0.5 ไมโครกรัมต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งในทางทฤษฎีแล้วองค์ประกอบของฟิล์มน่าจะมีความสัมพันธ์ต่อการเพิ่มของปริมาณดีบุกออกไซด์ เนื่องจากฟิล์มที่เกิดจากขบวนการแพซซิเวชันนี้มีคุณสมบัติในการยับยั้งการเติบโตของชั้นดีบุกออกไซด์(1)

3. <u>การศึกษาปริมาณโครเมียมด้วยวิธีคัลเลอริเมตริก</u>

การหาปริมาณโครเมียม (VI) โดยการใช้ไดฟีนิลคาร์บาไซด์

โครเมียม (VI) เมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไดฟีนิลคาร์บาไซด์ในสภาพที่เป็นกรดจะทำให้สารละลายมีสีม่วงแดงและดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตร เนื่องจากไดฟีนิลคาร์บาไซด์ค่อนข้างจะเฉพาะเจาะจงต่อโครเมียม (VI) แต่ก็ยังมีไอออนของโลหะอื่นที่สามารถรบกวน (Interferes) การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนและการดูดกลืนแสงได้ เช่น โมลิบดีนัม (VI) เหล็ก (III) และวาเนเดียม (V) แต่ในการทดลองนี้โลหะที่รบกวนมากที่สุดคือ เหล็ก (III) เมื่อเหล็ก (III) เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไดฟีนิลคาร์บาไซด์แล้วจะทำให้สารละลายมีสีเหลือง ในกรณีที่มีเหล็ก (III) ปะปนอยู่ในตัวอย่าง

เพียงเล็กน้อยจะแก้ไขได้โดย หลังจากที่เติมไดฟีนิลคาร์บาไซด์ลงในสารละลายตัวอย่าง แล้วตั้งทิ้งไว้ประมาณ 30 นาที เพื่อให้สีเหลืองของสารประกอบเชิงซ้อนเหล็ก-ไดฟีนิลคาร์บาไซด์จางไป ส่วนในกรณีที่มีเหล็กปะปนอยู่มาก สารประกอบเชิงซ้อนเหล็ก-ไดฟีนิลคาร์บาไซด์จะเกิดมากทำให้โครเมียม (VI) เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไดฟีนิลคาร์บาไซด์ได้น้อยและการดูดกลืนแสงที่ 540 นาโนเมตร มีค่าต่ำ

การใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นต่างกันในการสกัดระหว่าง 2 โมลาร์ และ 1 โมลาร์ จะให้ผลใกล้เคียงกัน สารละลาย 2 โมลาร์ สกัดได้โครเมียมที่น้อยกว่า 1 โมลาร์ เนื่องจากมีการละลายของเหล็ก (III) ออกมาในขณะสกัดด้วยกรด ส่วนเวลาในการสกัดปริมาณโครเมียมที่สกัดได้จะสัมพันธ์กับเวลาที่เพิ่มอยู่ในช่วง 30 - 90 วินาที และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการสกัดจาก 50^{o} - $75^{o}C$ จะทำให้ปริมาณโครเมียมที่สกัดได้เพิ่มขึ้น ส่วนกรณีสกัดโครเมียมด้วยเวลา 120 วินาที และใช้อุณหภูมิที่จุดเดือดในการสกัดโครเมียมให้ปริมาณน้อย เนื่องจากมีเหล็ก (III) ละลายออกมาปะปนในสารละลายตัวอย่างดังกล่าว

4. <u>การหาปริมาณโครเมียมด้วยวิธีคูลอมเมตริก</u>

ในการเกิดแอโนดิกออกซิเดชันของฟิล์มแพซซิเวชันในสารละลายตัวกลางที่มีพีเอชต่างกัน ปริมาณโครเมียมที่เกิดออกซิเดชันออกมาจะเพิ่มตามพีเอชที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากที่พีเอชสูงจะมีการละลายของโครเมียมเพิ่มขึ้น ที่พีเอช 7 ขึ้นไป การละลายของโครเมียมจะมีโครเมียมมากกว่า 1ชนิดที่ละลายออกมา(5)แต่เนื่องจากเราสนใจปฏิกิริยาแอโนดิกออกซิเดชันของโลหะโครเมียมเพียงอย่างเดียว อาศัยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในการสกัดเอาโครเมียมที่อยู่ในรูปสารประกอบออกไซด์ออกไป ดังนั้นจึงสนใจที่จะศึกษาพีเอชของสารละลายตัวกลางใกล้พีเอช 6 ซึ่งจากการทดลองพบว่าที่พีเอช 7 จะทำให้กราฟมีช่วงพักที่ยาวที่สุด ทำให้คำนวณได้ปริมาณโลหะโครเมียมสูงสุด

ความหนาแน่นกระแสต่ำจะทำให้ใช้เวลาในการเกิดออกซิเดชันนาน การวัดจุดเริ่มต้นของปฏิกิริยาอาจคาดเคลื่อนได้ง่ายกว่า ส่วนการมีออกซิเดชันในระบบอาจจะเป็นฟองอากาศหรือละลายอยู่ในสารละลาย การไล่ด้วยไนโตรเจนบริสุทธิ์จะทำให้กราฟเรียบขึ้นเพราะรีดักชันอื่นเนื่องจากการมีออกซิเดชันนั้นลดลงไป

การศึกษาการใช้กระแสไฟฟ้า

จากตารางที่ 26 พบว่า ค่า Q_1 ที่คำนวณได้มีค่ามากกว่าค่า Q ส่วนค่า Q_2 ไม่สามารถหาได้เนื่องจากไม่สามารถหาปริมาณทิน(II)ออกไซด์ทั้งหมดได้

จากที่ Q_1 เกี่ยวข้องกับ Cr(VI) ทั้งหมดที่เกิดขึ้นในอิเลคโตรไลท์

$$Q_1 = 11.1Cr_1$$

ดังนั้นการที่ Q_1 มีค่ามากกว่า Q จะเกี่ยวข้องกับปริมาณ โครเมียม Cr_1 และการที่ Cr_1 มีค่ามากอาจสืบเนื่องมาจาก 2 สาเหตุคือ

1. การหาปริมาณโครเมียมโดยใช้ไดฟีนิลคาร์บาไซด์มีความผิดพลาดทางบวก นั่นหมายความว่าค่าที่ได้มีค่าสูงกว่าค่าจริง ซึ่งจะเกิดจากรายละเอียดในการทดลอง
2. ปริมาณกระแสไฟฟ้าส่วนหนึ่งถูกใช้ในการออกซิเดชันของ Cr(III)ที่ตกค้างอยู่บนแผ่นตัวอย่างซึ่งอาจมาจากการที่โซเดียมไฮดรอกไซด์ไม่สามารถละลายสารประกอบโครเมียมออกไซด์ชั้นที่อยู่ติดกับโลหะโครเมียมได้

จากความสัมพันธ์ $Q = \frac{nFW}{Mw}$

ในปฏิกิริยา $Cr(0) \longrightarrow Cr(VI)$ จะมีจำนวนอิเลคตรอนที่เกี่ยวข้องเป็น 6

$$Q = \frac{6 \times 96484.56 \times W}{52}$$

$$Q = 11.1\ Cr$$

หรือ $$Cr = \frac{Q}{11.1}$$

ปริมาณกระแสไฟฟ้าที่เกี่ยวข้องกับการออกซิเดชันของโลหะโครเมียมจะสัมพันธ์กับปริมาณโครเมียมในอิเลคโตรไลท์ด้วยแฟคเตอร์ 11.1

สำหรับการออกซิเดชันของ $Cr(III) \longrightarrow Cr(VI)$

$$Q = \frac{3 \times 96484.56 \times W}{52}$$

$$Q = 0.5\ Cr$$

หรือ $$Cr = \frac{Q}{0.5}$$

จะเห็นว่าปริมาณกระแสไฟฟ้าที่เกี่ยวข้องกับการออกซิเดชันของ Cr(III) เกี่ยวข้องกับแฟคเตอร์ 0.5 ซึ่งน้อยกว่าการออกซิเดชันของโลหะโครเมียม

นั่นคือถ้าเราให้กระแสไฟฟ้าเท่าๆกัน ปฏิกิริยา $Cr(III) \longrightarrow Cr(VI)$ จะใช้กระแสไฟฟ้าน้อยกว่า $Cr(0) \longrightarrow Cr(VI)$

5. <u>การเปรียบเทียบปริมาณโครเมียมที่วิเคราะห์ด้วยวิธีคัลเลอริเมตริก วิธีคัลเลอริเมตริกและดูลอมเมตริก และ วิธีอินดักทีฟลี คับเบิล พลาสมา</u>

จากแผ่นเหล็กวิลาสที่เตรียมด้วยสภาวะในการเคลือบดีบุกและสภาวะในการแพซซิเวชันเดียวกันนำมาหาปริมาณโครเมียมเฉลี่ย ซึ่งแต่ละวิธีมีค่าแตกต่างกันดังนี้

ตารางที่ 36 แสดงการเปรียบเทียบปริมาณโครเมียมที่ได้จากวิธีวิเคราะห์ต่างกัน

วิธีในการวิเคราะห์	ปริมาณโครเมียม (ไมโครกรัม/ตร.ซม.)		
	ในรูปสารประกอบออกไซด์	โลหะโครเมียม	โครเมียมรวม
คัลเลอริเมตริก	0.76	6.41	7.17
คัลเลอริเมตริกและคูลอมเมตริก	1.99	1.50	3.49
อินดักทีพลี คับเบิล พลาสมา	0.78	6.10	6.55

ผลการทดลองจากวิธีคัลเลอริเมตริก และอินดักทีพลี คับเบิล พลาสมา ให้ผลใกล้เคียงกัน ความผิดพลาดที่จะเกิดขึ้นได้มากคือ ในขั้นตอนของการสกัดสารในโซเดียมไฮดรอกไซด์และในกรดซัลฟุริก วิธีคัลเลอริเมตริกจะมีผลการรบกวนจากอิออนของโลหะอื่นมากกว่า ส่วนวิธีคัลเลอริเมตริกและคูลอมเมตริก ความผิดพลาดจะเกิดได้มากทั้ง 2 ขั้นตอน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในขั้นตอนที่วัดด้วยวิธีคูลอมเมตริก ค่าที่ได้จากวิธีคูลอมเมตริกจะใกล้เคียงกับค่าจริงมากเพียงใด จะขึ้นอยู่กับการหาการใช้กระแสไฟฟ้า ซึ่งจะเป็นปัจจัยที่จะทำให้ค่าที่คำนวณได้ถูกต้องใกล้ค่าจริงมากขึ้น จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีคัลเลอริเมตริกและคูลอมเมตริกตามที่ได้เสนอมา การที่จะนำวิธีวิเคราะห์นี้ไปใช้จึงต้องมีการศึกษาปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่เกี่ยวข้องอย่างละเอียดหรืออาจจะใช้วิธีคาลิเบรท (Calibrate) กับวิธีที่ยอมรับได้ เช่น การใช้เทคนิคอิเลคตรอนสเปคโตรสโคปี และ วิธีคัลเลอริเมตริกโดยใช้ไดฟีนิลคาร์บาไซด์ ซึ่งเป็นวิธีมาตรฐานเดิมของ ASTM ในการทดสอบผลิตภัณฑ์ ซึ่งต้องนำมาดัดแปลงให้ตรงกับความต้องการของผู้ทดสอบ เนื่องจากวิธีทดสอบแผ่นเหล็กวิลาสตาม ASTM นั้นออกแบบให้หาโครเมียมรวมจากชั้นฟิล์มเท่านั้น

สรุป

1. การเคลือบดีบุกบนแผ่นเหล็กด้วยกระแสไฟฟ้า

ปัจจัยที่มีผลมากคือ ความหนาแน่นกระแส ความเข้มข้นของสารประกอบอิเลกโตรไลท์ (ซึ่งไม่ได้ทำการทดลองในที่นี้) และอุณหภูมิ ความหนาแน่นกระแสสูงจะให้ผลที่ไม่ดีกับผิวเคลือบ และประสิทธิภาพของกระแสมีค่าต่ำ ส่วนผลของการเพิ่มอุณหภูมิยังให้ผล 2 ประการที่มีผลในทางตรงกันข้าม ประการแรก ในแง่ของการแพร่ การเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้การแพร่เกิดได้ดีขึ้น แต่ไม่ให้ผลดีกับผิวเคลือบ แต่ในแง่ของการเกิดไฮโดรเจนโอเวอร์โวลเทจ การเพิ่มอุณหภูมิมีผลให้การเกิดไฮโดรเจนโอเวอร์โวลเทจลดลง เป็นผลดีกับการเคลือบโลหะ เพราะมีการเกิดก๊าซและการตกตะกอนของเบสิกซอลท์ลดลง

สภาวะที่เหมาะสมในการเคลือบดีบุกด้วยกระแสไฟฟ้าครั้งนี้ คือ ใช้ความหนาแน่นกระแส 2.69 แอมแปร์/ตร.ดม. ระยะห่างระหว่างขั้วแอโนดและแคโธด 4 ซม. อุณหภูมิของอิเลคโตรไลท์ 60^{o}C และสภาวะการทดลองนี้จะให้ประสิทธิภาพของกระแส 91.84 %

2. การศึกษาการแพสซิเวชัน

การเกิดฟิล์มแพสซิเวชันจากขบวนการแคโธดิกไดโครเมตมีลำดับดังนี้คือ เกิดฟิล์มโครเมียมออกไซด์ปฐมภูมิเป็นอันดับแรกจากนั้นฟิล์มนี้จะถูกทำให้มีความแข็งแรงมากขึ้นจากการเกิดรีดักชันของดีบุกออกไซด์ จากนั้นจะมีการเกิดฟิล์มโครเมียมออกไซด์ชั้นทุติยภูมิและฟิล์มนี้จะเกิดการเปลี่ยนแปลงในขณะที่มีการเกิดไฮโดรเจนอีโวลูชัน และขั้นต่อไปจะเกิดทั้งไฮโดรเจนอีโวลูชัน การเกิดโลหะโครเมียมและโครเมียมออกไซด์ โดยการเกิดโลหะโครเมียมจะถูกจำกัดด้วยปริมาณโครเมียมออกไซด์ที่เกิดในชั้นแรก ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเกิดโลหะโครเมียม ซึ่งมีผลต่อคุณสมบัติของแผ่นเหล็กวิลาสคือ ความเป็นกรดของสารละลายโซเดียมไดโครเมต ซึ่งการเพิ่มของพีเอชจะทำให้โลหะโครเมียมลดลง ปัจจัยที่สำคัญรองลงมาคือ ความเข้มข้นของสารละลายไดโครเมต การใช้ความเข้มข้นสูงจะทำให้เกิดโครเมียมมากกว่า ส่วนระยะห่างระหว่างขั้วและอุณหภูมิจะมีผลไม่ค่อยเด่นชัดต่อคุณสมบัติของแผ่นเหล็กวิลาส แต่อย่างไรก็ตาม อุณหภูมิสูงขึ้นพบว่าจะทำให้เกิดโลหะโครเมียมมากขึ้น

สภาวะที่เหมาะสมในการแพซซิเวชัน คือ ใช้ความหนาแน่นกระแส 5 แอมแปร์/ตร.ดม. ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไดโครเมต 30 กรัม/ลิตร ระยะห่างระหว่างขั้วแอโนดและแคโธด 6 ซม. และอุณหภูมิของอิเลคโตรไลท์ 45°C

3. การศึกษาโครเมียมด้วยวิธีคัลเลอริเมตริกและดูลอมเมตริก

สภาวะที่เหมาะสมในการสกัดโครเมียมออกไซด์คือ ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลาร์ อุณหภูมิ 75°C และเวลาในการสกัด 90 วินาที

สภาวะที่เหมาะสมในการหาปริมาณโลหะโครเมียมคือ ใช้สารละลายตัวกลางที่มีพีเอช 7.4 ความหนาแน่นกระแสในการเกิดแอโนดิกออกซิเดชัน 250 ไมโครแอมแปร์/ตร.ซม.

สำหรับการศึกษาการใช้กระแสไฟฟ้า เนื่องจากการหาประสิทธิภาพของกระแสไม่เป็นผลสำเร็จ ดังนั้นในการหาปริมาณโครเมียมจึงอาศัยการคำนวณจากค่า Q

4. การเปรียบเทียบปริมาณโครเมียมที่วิเคราะห์ด้วยวิธีคัลเลอริเมตริก คัลเลอริเมตริก และดูลอมเมตริก และ อินดักทีฟลี คับเบิล พลาสมา

จากตารางที่ 36 ปริมาณโครเมียมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีคัลเลอริเมตริกจะใกล้เคียงกับวิธีอินดักทีฟลี คับเบิล พลาสมา กล่าวคือ ปริมาณโลหะโครเมียมและโครเมียมรวมของวิธีคัลเลอริเมตริกมีค่า 6.41และ 7.17 และของวิธีอินดักทีฟลี คับเบิล พลาสมา มีค่าเป็น 6.10 และ 6.55 ตามลำดับ ส่วนวิธีคัลเลอริเมตริกและดูลอมเมตริกมีปริมาณโครเมียมต่ำกว่าทั้งสองวิธีแรกอาจเกิดจากปริมาณโครเมียมที่เกิดแอโนดิกออกซิเดชันมีน้อยกว่าโครเมียมที่มีอยู่จริง และ ความล้มเหลวในการหาประสิทธิภาพของการใช้กระแสไฟฟ้า

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย