

# การใช้ Zn - Alloy แทน Zn เพื่อเคลือบแผ่นเหล็ก ที่ใช้ในรถยนต์

อาจารย์ประสงค์ ศรีเจริญชัย

ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จากการที่ในอเมริกา แคนาดา และยุโรป ใช้เกลือละลายหิมะ (deicing salt) ตามท้องถนนในฤดูหนาวนั้น ทำให้เกิดการกัดกร่อนที่รุนแรงยิ่งขึ้นต่อตัวรถยนต์ ญี่ปุ่น ซึ่งผลิตรถยนต์เป็นสินค้าส่งออกจึงต้องคิดค้นพัฒนาพวก pre-coated sheet steel ให้ดีขึ้น กรรมวิธีการเคลือบชั้นสังกะสีด้วยไฟฟ้าก่อนการเคลือบสีที่ใช้แทนการเคลือบสังกะสีแบบจุ่มร้อน (hot dip galvanizing) นั้น เนื่องจากช่วยให้การขึ้นรูป (formability) และการเชื่อม (weldability) ดีขึ้น จากการที่ชั้นเคลือบบางไม่ให้คุณสมบัติทางกล (mechanical property) ของโลหะพื้น (base metal) เปลี่ยนแปลงมากนัก ขณะเดียวกันก็สามารถป้องกันการกัดกร่อนได้ดี อย่างไรก็ตามการเคลือบด้วยสังกะสีเพียงอย่างเดียวมันต้องเคลือบให้หนาพอสมควร (40 g/m<sup>2</sup>) เพื่อให้สามารถป้องกันการกัดกร่อนได้นานพอควรกับระยะเวลาการใช้รถยนต์ก็ทำให้การขึ้นรูปและการเชื่อมแย่ง ดังนั้นจึงต้องหาธาตุผสม (alloying element) ที่พอจะเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนได้ดีกว่า ซึ่งก็จะสามารถลดความหนาของการเคลือบลงได้

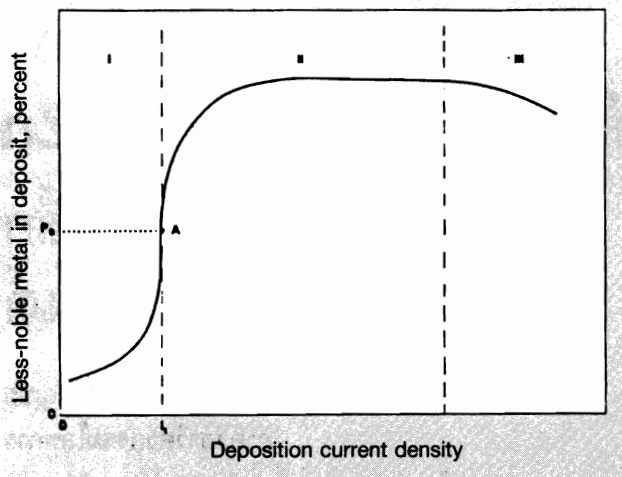
จากการพบว่าธาตุ Al, Mg, Ni, Co และ Mn สามารถชะลอการเปลี่ยนแปลง Zn (OH)<sub>2</sub> ให้เป็น ZnO ซ้ำลงได้ ทำให้มีการนำ Ni, Co, Mn เป็นธาตุผสมในการเคลือบ Zn-alloy ด้วยกระแสไฟฟ้า และเข้าใจกันว่า การที่ corrosion product ของสังกะสี [Zn(OH)<sub>2</sub>] ในบรรยากาศทั่วไปคงอยู่ได้ (stabilize) ไม่เปลี่ยนไปเป็น ZnO อย่างรวดเร็วนั้นเป็นการเพิ่มความต้านทานต่อการกัดกร่อนได้ Fe ก็เป็นธาตุอีกตัวหนึ่งซึ่งถูกนำมาใช้ในการเคลือบ Zn-alloy ด้วย แต่สันนิษฐานกันว่าเนื่องจาก ion ของ Fe ที่มีอยู่ใน ZnO นั้นลดการนำไฟฟ้าของ ZnO อันเป็นการลดการกัดกร่อนให้ซ้ำลงได้ การเคลือบ Zn-alloy ด้วยไฟฟ้าที่พัฒนาในญี่ปุ่นมีหลายแบบด้วยกันคือ

1. พวกที่เคลือบเพียงชั้นเดียว เช่น Zn-Ni alloy, Zn-Fe alloy, Zn-Mn alloy, Zn + trace Co + trace

Cr alloy

2. พวกที่เคลือบเป็น 2 ชั้น เช่น Zn / Zn-Ni, Zn-Fe 2 ชั้น, Zn-Fe / Zn-Ni เป็นต้น

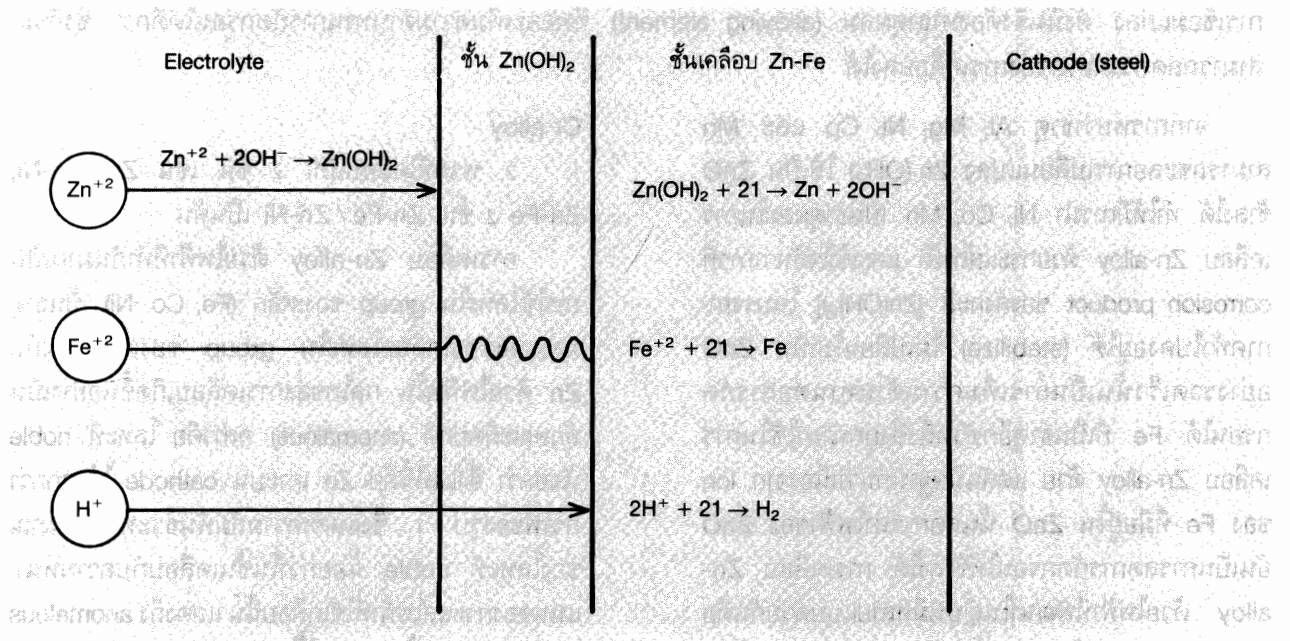
การเคลือบ Zn-alloy ด้วยไฟฟ้าที่ทำกันมากเป็นการใช้โลหะใน group ของเหล็ก (Fe, Co, Ni) เป็นธาตุผสมและการเคลือบโลหะใน group ของเหล็กร่วมกับ Zn ด้วยไฟฟ้านั้น กลไกของการเคลือบเกิดขึ้นอย่างเป็นลักษณะผิดปกติ (anomalous) กล่าวคือ โลหะที่ noble น้อยกว่า ซึ่งในที่นี้คือ Zn เกือบ cathode ได้มากกว่ากราฟของรูป 1 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของโลหะที่ noble น้อยกว่าในชั้นเคลือบกับความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่ใช้เคลือบนั้น แสดงถึง anomalous codeposition นี้ กราฟรูปนี้สามารถแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ดังนี้ คือ ส่วนที่ 1 เป็นส่วนที่ปริมาณของโลหะที่ noble



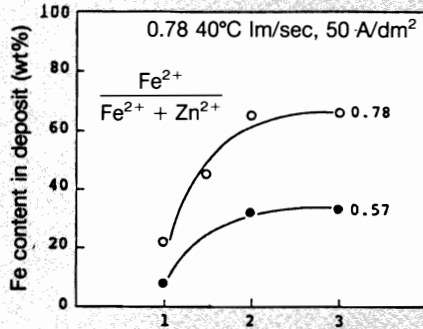
รูปที่ 1 ความสัมพันธ์ทั่วไประหว่างปริมาณโลหะที่เคลือบกับความหนาแน่น กระแสไฟฟ้าที่แสดง anomalous codeposition

น้อยกว่า (คิดเป็น % กับปริมาณโลหะทั้งหมด) ในชั้นเคลือบน้อยกว่าปริมาณของโลหะที่ต่ำกว่าในอ่างชุบ (bath) และเป็นแบบ normal codeposition ในระหว่างส่วนที่ 1 กับส่วนที่ 2 มีการเปลี่ยนแปลงอย่างกะทันหันของปริมาณโลหะที่ noble ต่ำกว่าเกิดขึ้น โดยมีปริมาณเพิ่ม

ขึ้นจนมากกว่าค่า  $P_B$  ซึ่งเป็นค่าของปริมาณโลหะที่ noble ต่ำกว่าในอ่างชุบ  $I_t$  ซึ่งเรียกว่า transition current density นั้น มาจากจุดตัดของเส้น curve กับค่า  $P_B$  ซึ่งหมายความว่า หากทำการเคลือบที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้านี้จะได้ปริมาณของโลหะที่ noble ต่ำกว่าในชั้นเคลือบเท่ากับในอ่างชุบ ส่วนที่ 2 เป็นส่วนที่ปริมาณของโลหะที่ noble ต่ำกว่าในชั้นเคลือบมากกว่าในอ่างชุบ และเป็นแบบ anomalous codeposition ช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เกิดสภาพเช่นนี้ค่อนข้างกว้างโดยที่ไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงต่อปริมาณโลหะที่ noble ต่ำกว่าในชั้นเคลือบมากนัก ในส่วนที่ 3 ซึ่งมีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงขึ้นอีกนั้น ปริมาณโลหะที่ noble ต่ำกว่าในชั้นเคลือบกลับลดลงเล็กน้อย สาเหตุของการเกิดลักษณะ anomalous codeposition นั้น mechanism ที่เป็นที่เชื่อถือกันสันนิษฐานว่า ในระหว่างเคลือบ Zn alloy ด้วยไฟฟ้าได้เกิดชั้นฟิล์มของ  $Zn(OH)_2$  ขึ้นบนผิวที่ถูกเคลือบ ทำให้ ion ของ  $Zn^{+2}$  สามารถผ่านชั้นนี้ได้ง่าย ในขณะที่ ion ของโลหะที่ noble มากกว่าจะผ่านชั้น  $Zn(OH)_2$  นี้ได้ยาก จึงทำให้ปริมาณ Zn ในชั้นเคลือบมีมากกว่าโลหะที่ noble มากกว่า (รูปที่ 2)



รูปที่ 2 mechanism การเคลือบ Zn-Fe alloy



รูปที่ 3 แสดงผลของ pH ต่อปริมาณ Fe ในชั้นเคลือบ

ปริมาณของโลหะที่ noble มากกว่าใน Zn alloy ที่จะสามารถป้องกันการกัดกร่อนได้ดีแตกต่างกันตามธาตุผสมที่ใช้ เช่น ใน Zn-Ni alloy ควรมี Ni ประมาณ 11-14% (รูปที่ 6) ใน Zn-Fe alloy ควรมี Fe ประมาณ 15-25% เป็นต้น mechanism ของการป้องกันการกัดกร่อนได้ดีขึ้นนั้น ยังไม่เป็นที่เข้าใจกันชัดเจน ตัวอย่างเช่น กรณี mechanism ของ Zn-Ni alloy ที่ต้านทานการกัดกร่อนได้ดีกว่าการเคลือบด้วยสังกะสีนั้นยังเป็นที่ถกเถียงกันดังนี้คือ

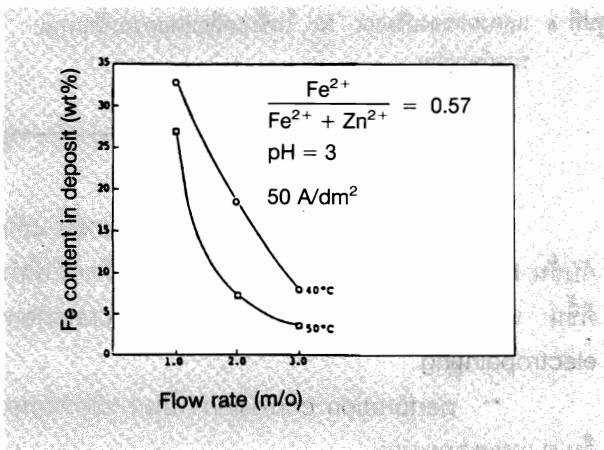
1. Corrosion product ที่เกิดจากการกัดกร่อนนั้น กลายเป็นชั้นฟิล์มของ  $Zn(OH)_2$  ที่มีความนำไฟฟ้าต่ำ และชั้นฟิล์มหุ้มชั้นเคลือบอยู่ ทำให้ปฏิกิริยา cathodic ซึ่งเป็นการ reduce  $O_2$  นั้น ถูกหน่วงเหนี่ยวให้ช้าลง ทำให้เกิดการต้านทานการกัดกร่อนได้มากขึ้น

2. Zn ถูกกัดกร่อนออกไปก่อน และ corrosion product ที่เกิดขึ้นแทรกอยู่ในช่วงระหว่าง crack ชั้นเคลือบที่เมื่อ Zn ถูกกัดกร่อนออกไปและมี Ni (คิดเป็น %) สูงขึ้น ร่วมกับ corrosion product ของ Zn นี้ กลายเป็นชั้นป้องกัน (protection layer) ขึ้น

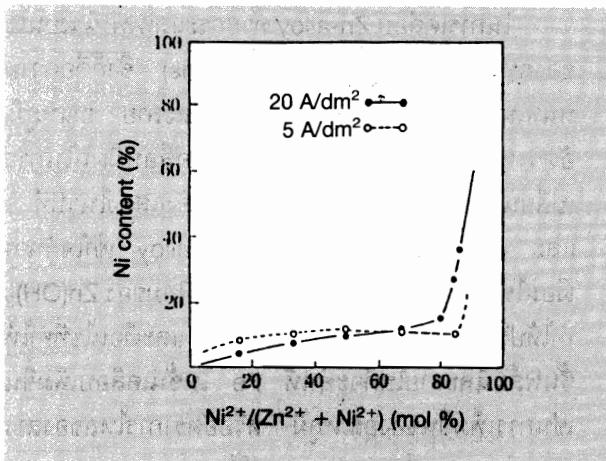
3. การกัดกร่อนที่เกิดขึ้นประสานกับ internal residual stress ก่อให้เกิด microcrack ตามชั้นเคลือบ ซึ่งทำให้เนื้อที่ของ cathode ถูกกระจายออกเป็นส่วนๆ ไม่เกิดการกัดกร่อนเฉพาะส่วนขึ้น เป็นการลดการกัดกร่อนให้ช้าลง

ในการเคลือบ Zn-alloy ด้วยกระแสไฟฟ้านี้ เงื่อนไขของการเคลือบ (plating conditions) ซึ่งก็คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า, pH ของสารละลาย, อุณหภูมิ, อัตราการไหลของสารละลายในอ่างเคลือบมีผลในการเปลี่ยนแปลงปริมาณโลหะชั้นเคลือบ ดังแสดงในรูปที่ 3 และ 4 สำหรับการเคลือบ Zn-Fe alloy เข้าใจกันว่าเงื่อนไขของการเคลือบที่ช่วยให้เกิดชั้นฟิล์มของ  $Zn(OH)_2$  ทำให้ปริมาณ Fe ในชั้นเคลือบลดลง และเงื่อนไขที่ทำให้ชั้นฟิล์มนี้ละลายไปก็จะทำให้ Fe ในชั้นเคลือบเพิ่มขึ้น เช่นการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ หรืออัตราการไหลของสารละลาย (ความเร็วของสารละลายที่ไหลผ่านผิว cathode) ทำให้ ion ของ  $Zn^{+2}$  เข้าหา cathode มากขึ้น และเกิดขึ้น  $Zn(OH)_2$  มากขึ้น ทำให้ Fe ในชั้นเคลือบลดลง เป็นต้น นอกจากนี้ปริมาณโลหะในอ่างที่แตกต่างกันก็ให้ปริมาณโลหะในชั้นเคลือบและส่วนผสมของโลหะในอ่างเคลือบที่เหมาะสมก็จะสามารถเคลือบให้ได้ปริมาณโลหะในชั้นเคลือบอย่างที่ต้องการได้

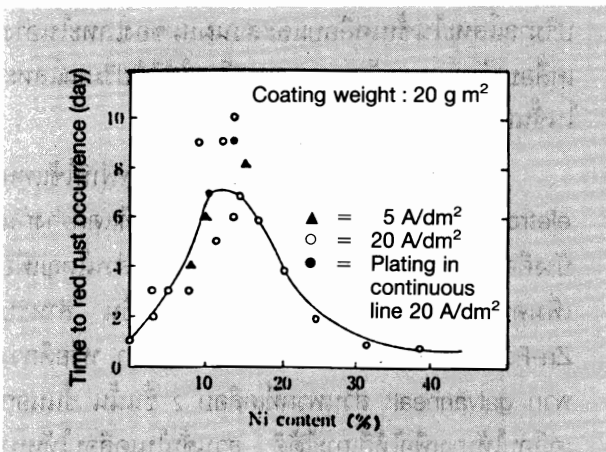
การเคลือบ Zn-alloy ด้วยกระแสไฟฟ้าที่ใช้แทน electrogalvanize นั้น แต่ละแบบก็ให้ข้อดีที่แตกต่างกันบ้างคือ พวกที่เคลือบเพียงชั้นเดียวนั้น ส่วนใหญ่เพื่อเพิ่มความต้านทานต่อการกัดกร่อนให้มากขึ้น สำหรับ Zn-Fe alloy นั้น เพื่อให้ใช้งานได้เทียบเท่า หรือดีกว่าพวก galvanneal\* ส่วนพวกที่เคลือบ 2 ชั้นนั้น ชั้นนอกเคลือบให้บางเพื่อให้สีเกาะได้ดี ส่วนชั้นในเคลือบให้หนา



รูปที่ 4 แสดงผลของอัตราการไหลของสารละลายและอุณหภูมิ ต่อปริมาณของ Fe ในชั้นเคลือบ



รูปที่ 5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ Ni ในชั้นเคลือบกับในอ่างเคลือบ



รูปที่ 6 แสดงผลของปริมาณ Ni ในชั้นเคลือบต่อความต้านทานการกัดกร่อน

ชั้นเพื่อป้องกันการกัดกร่อน เช่น Zn/Zn-Ni นั้น ชั้นนอกที่เป็นชั้นสังกะสี เคลือบด้วยน้ำหนัก 3 g/m<sup>2</sup> เพื่อให้การเกาะของสีพวก cathodic electrodeposited primer ดีขึ้น ส่วน Zn-Fe/Zn-Ni หรือ Zn-Fe 2 ชั้นนั้น ชั้นนอกที่เป็น Zn-Fe alloy ที่มีปริมาณ Fe อยู่สูง (75-85%) ถูกเคลือบด้วยน้ำหนัก 3-4 g/m<sup>2</sup> นอกจากทำให้สีเกาะได้ดีขึ้นแล้ว ยังแก้ปัญหาที่เป็นหลุม (craterform) จากการเคลือบสีแบบ cationic ด้วย สำหรับชั้นในที่เป็น Zn-Ni (เคลือบด้วยน้ำหนัก 16 g/m<sup>2</sup>) หรือ Zn-Fe (เคลือบด้วยน้ำหนัก 20 g/m<sup>2</sup>) นั้น เพื่อป้องกันการกัดกร่อน และการเคลือบ 2 ชั้นนี้ก็ยังสามารถป้องกันทั้ง perforation corrosion\*\* และ cosmetic corrosion\*\*\* ได้ดี



\* galvanneal คือการเคลือบด้วยสังกะสี แล้วทำ heat treat เพื่อให้ชั้น Zn ที่เคลือบ diffuse ซึ่งกันและกันกับชั้น base metal เพื่อก่อเป็น alloy ชั้น เหล็กกล้าที่ทำ galvanneal นี้ทำให้การเคลือบสี (paintability) และการเชื่อมดีขึ้น แต่มีปัญหาของชั้นฟิล์มแบบเป็นหลุม (craterform paint film defect) ระหว่างการเคลือบสีด้วย cationic electropainting

\*\* perforation corrosion เป็นการกัดกร่อนจากด้านในของบริเวณที่สีเข้าไม่ถึง และมึ่น้ำ, โคลน, เกลือหรืออื่น ๆ เกาะพอกพูนอยู่

\*\*\* cosmetic corrosion เป็น defect ที่ทำให้ดูไม่สวยงาม อาจเกิดจากรอยขีดข่วนหรืออื่น ๆ จนกระทั่งทำให้ชั้นฟิล์มของสีหลุดลอกออก