

Research Article

การลดไอออนที่รบกวนในน้ำยาชุบสำหรับกระบวนการชุบโครเมียมด้วยไฟฟ้า

Reduction of Interference Ions in Spent Plating Solution for the Chromium Electroplating Process

ชนากานต์ แสงสุ้ม² รังสิมา หญิตสอน³ และชัชลิษา บุญพะเนียด^{1*}

Chanakarn Sangsum² Rungsima Yeetsorn³ and Chatchalida Boonpanaid^{1*}

¹ ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้า พระนครเหนือ กรุงเทพมหานคร 10800 ประเทศไทย

² ภาควิชาเคมีและศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ถนนพระราม 6 ราชเทวี กรุงเทพมหานคร 10400 ประเทศไทย

³ สาขาวิศวกรรมวัสดุและการผลิต บัณฑิตวิทยาลัยวิศวกรรมศาสตรนานาชาติสิรินธร ไทย-เยอรมัน มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ กรุงเทพมหานคร 10800 ประเทศไทย

¹ Department of Industrial Chemistry, Faculty of Applied Science, King Mongkut's University of Technology North Bangkok 10800, Thailand

² Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok 10400, Thailand

³ Material and Production Engineering, The Sirindhorn International Thai-German Graduate School of Engineering, King Mongkut's University of Technology North Bangkok 10800, Thailand

*E-mail: chatchalida.b@sci.kmutnb.ac.th

Received: 24/10/2021; Revised: 06/12/2022; Accepted: 08/12/2022

บทคัดย่อ

กระบวนการชุบเคลือบโครเมียมด้วยไฟฟ้าแบบฮาร์ดโครมมักจะเกิดปัญหาเหล็ก (III) ไอออนและโครเมียม (III) ไอออนปนเปื้อน สารละลายสำหรับชุบกำหนดให้มีไอออนที่รบกวนรวมกันไม่เกิน 15 กรัมต่อลิตร งานวิจัยนี้ได้จำลองกระบวนการชุบเคลือบให้มีสภาวะใกล้เคียงกับสถานการณ์ประกอบการศึกษาปริมาณไอออนของเหล็กที่หลุดออกกับปริมาณตะกอนที่เกิดขึ้นในสารละลายหลังกระบวนการชุบเคลือบ ในการทดลองใช้ขั้วแอโนดเป็นแท่งโลหะตะกั่วผสมดีบุก ขั้วแคโทดเป็นวัสดุชุบเหล็กอ่อนขนาด 1 ตารางนิ้ว ค่ากระแส 3.0 แอมแปร์ อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ได้ความหนาของผิวชุบ 10 ± 3 ไมโครเมตร จากการติดตามกระบวนการชุบเคลือบตั้งแต่ 1 - 20 ครั้ง พบว่าปริมาณเหล็กไอออนและตะกอนมีปริมาณเพิ่มขึ้นสัมพันธ์กับจำนวนครั้งของการชุบเคลือบที่เพิ่มขึ้น การแก้ไขเบื้องต้นได้ทำการแยกชุดสารละลายในขั้นตอนการทำความสะอาดผิววัสดุกับขั้นตอนการชุบเคลือบ ส่วนการลดปริมาณโครเมียม (III) ไอออนทำโดยใช้สารละลายเปอร์ซัลเฟตไอออนร่วมกับการเพิ่มอุณหภูมิเพื่อออกซิไดซ์โครเมียม (III) ไอออน การเปลี่ยนของโครเมียม (III) ไอออนเป็นไดโครเมตจากสีเขียวเป็นสีส้ม และเปอร์ซัลเฟตที่เหลืออยู่จะสลายตัวเป็นไฮโดรเจนซัลเฟต ซึ่งไม่รบกวนกระบวนการชุบเพราะในน้ำยาชุบมีไฮโดรเจนซัลเฟตอยู่แล้ว

คำสำคัญ: ชุบโครเมียมด้วยไฟฟ้า, สารโครม, เหล็ก(III) ไอออน

Abstract

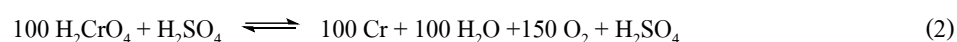
Hard chrome electroplating processes usually have problem caused by iron(III) ions and chromium(III) ion contamination. The plating solution is required to contain no more than 15 g/L of interfering ions. The electroplating process with conditions as the industrial establishments were studied in this research. The topics investigated are iron ion leaching rate and sludge occurring in solution. The anode was an alloy of Sn and Pb and the cathode was a 1 inch² mild steel specimen with applied current of 3.0 A at 50 °C for thickness of 10±3 µm. After monitoring electroplating process 1-20 times, it was found that the amount of iron ion contents and sludge increasing correlated with the number of electroplating times. Primary troubleshooting was the separation of plating bath for the surface cleaning process from the electroplating process. In addition, the reduction of chromium(III) ion contamination was accomplished through the oxidation of chromium(III) ion to dichromate ion by adding the excess of persulphate ion along with applying heat. Chromium (III) ions converted to dichromate were obviously noticeable with the change of green to orange color. The remaining persulphate ion after the oxidation was eventually transformed to hydrogen sulphate ion, and would not interfere the system because it was the ion already constituted in the plating solution.

Keywords: chromium electroplating, hard chrome plating, iron(III) ion

บทนำ

การชุบเคลือบโครเมียมด้วยไฟฟ้า (chromium electroplating) เป็นวิธีการหนึ่งที่มีความนิยมในกระบวนการชุบระดับอุตสาหกรรม สำหรับการเพิ่มอายุการใช้งานของอุปกรณ์เครื่องจักร และช่วยเพิ่มคุณสมบัติทางกายภาพ เช่น ทนความร้อนได้ดี ค่าความแข็งแรงสูงขึ้น ด้านทานการสึกกร่อนได้ดี ด้านทานการกัดกร่อนจากสารเคมีได้ดี และมีสัมประสิทธิ์การเสียดทานต่ำ เทคนิคการชุบเคลือบโครเมียมนี้สามารถทำได้กับวัสดุเกือบทุกชนิด วัสดุที่นิยมนำมาชุบเคลือบส่วนมากจะเป็นเหล็กกล้า [1] ตัวอย่างเช่น แม่พิมพ์ขึ้นรูปโลหะ แม่พิมพ์ปั๊มชิ้นส่วนเครื่องมือ อุปกรณ์ในเครื่องจักร และลูกกลิ้งในอุตสาหกรรมเหล็กแผ่น เป็นต้น

หลักการของกระบวนการการชุบเคลือบโครเมียมด้วยเทคนิคทางไฟฟ้า นั้น การเคลือบจะเกิดขึ้นที่แคโทดของเซลล์ไฟฟ้าเคมี โดยมีการให้ไฟฟ้ากระแสตรงแก่เซลล์ไฟฟ้า โครเมียม(VI)ไอออน (Cr^{6+}) ในสารละลายที่ทำหน้าที่เป็นอิเล็กโตรไลต์ (จากส่วนผสมของกรดโครมิก (chromic acid, H_2CrO_4) และกรดซัลฟิวริก (sulfuric acid, H_2SO_4) โดยที่กรดซัลฟิวริกทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา) จะถูกรีดิวซ์ เป็นโลหะโครเมียม (Cr^0) ที่แคโทด โดยขั้วแอโนดมักใช้เป็นวัสดุเฉื่อย [2] ทำหน้าที่ในการนำไฟฟ้าและทำให้ไฟฟ้าครบวงจร ดังสมการที่ 1 และ 2 [3; 4] ประสิทธิภาพการชุบเคลือบหาได้จากอัตราส่วนของน้ำหนักของโลหะที่เกาะกับน้ำหนักที่ควรจะได้ เมื่อผ่านประจุทั้งหมดเข้าไป และเพื่อความสม่ำเสมอในความหนาที่ชุบได้จำเป็นต้องพิจารณารูปร่าง ขนาดพื้นที่ผิวของวัสดุที่นำมาชุบเคลือบ ขนาดของบ่อชุบและระยะห่างของขั้วไฟฟ้าทั้งสอง



การชุบโครเมียมมีหลายวิธีโดยจะขึ้นกับวัตถุประสงค์ในการนำชิ้นงานนั้นไปใช้งาน สำหรับงานวิจัยนี้สนใจการชุบโครเมียมแบบฮาร์ดโครม (hard chromium deposition) ซึ่งมีลักษณะการชุบเคลือบที่หนามากกว่า 0.8 ไมโครเมตร และไม่มีการชุบรองพื้นด้วยทองแดงหรือนิกเกิลเหมือนกับการชุบแบบ Bright Chromium ที่เป็นการชุบเพื่อให้เกิดความเงาม [1] ขั้นตอนของการชุบเคลือบแบบฮาร์ดโครมจะใช้เวลาความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่สูง 10 – 80 แอมแปร์ต่อตารางเดซิเมตร ใช้ตะกั่วผสมดีบุกเป็นแอโนด (+) ส่วนวัสดุชุบเป็นแคโทด (-) ก่อนเริ่มการชุบมีการกลับขั้วเพื่อทำความสะอาด หรือเป็นการกัดผิวชิ้นงานทำให้โครเมียมไอออนมีการยึดเกาะกับผิวของวัสดุได้ดีและมีประสิทธิภาพมากขึ้น ในกรณีที่ชิ้นงานเป็นเหล็กแบบต่างๆ ต้องใช้เวลาการกลับขั้วที่แตกต่างกันและขึ้นกับความหนาของผิวการชุบที่ต้องการ [5]

เทคนิคการชุบเคลือบที่มีการดำเนินงานภายในระบบอุตสาหกรรมจะมีการใช้บ่อชุบขนาดใหญ่ที่บรรจุสารเคมีความเข้มข้นสูงในปริมาณมาก และเมื่อกระบวนการชุบเคลือบดำเนินไประยะหนึ่ง พบว่ามีเหล็ก (III) ไอออนหลุดออกมาจากวัสดุที่นำมาชุบ มีโครเมียม (III) ไอออนเกิดเพิ่มขึ้นตลอดจนไอออนของโลหะที่ทำหน้าที่ช่วยนำไฟฟ้าถูกกัดกร่อน เกิดปนเปื้อนในสารละลายแล้วรบกวนกระบวนการชุบเคลือบ ได้มีการกำหนดปริมาณมาตรฐานปริมาณการปนเปื้อนของเหล็ก (III) ไอออนและโครเมียม (III) ไอออนในสารละลายรวมกันไม่เกิน 15 กรัมต่อลิตร การปนเปื้อนของไอออนดังกล่าวส่งผลให้ประสิทธิภาพกระแสลดลง และประสิทธิภาพผิวเคลือบลดลง โดยหากมีการชุบเคลือบชิ้นงานที่ความหนาจะเกิดรูพรุน (pin hole) หรือเกิด dent บนผิวของชิ้นงาน ดังนั้นเพื่อให้ประสิทธิภาพของผิวเคลือบได้ตรงตามมาตรฐานที่กำหนดจะต้องเปลี่ยนสารละลายที่ใช้ในการชุบ ส่งผลให้เกิดต้นทุนเพิ่มจากการเตรียมสารละลายใหม่ จำเป็นต้องมีการจัดพื้นที่สำหรับจัดเก็บน้ำทิ้งที่เกิดขึ้นในกระบวนการและมีค่าใช้จ่ายสูง ตลอดจนการส่งไปบำบัดหรือกำจัด เนื่องจากสารละลายมีความเป็นกรดสูงและความเข้มข้นของโลหะสูงมากด้วย

งานวิจัยที่ผ่านมาเคยมีการเสนอวิธีแก้ไขปัญหการปนเปื้อนของไอออนในน้ำยาชุบเคลือบมีหลากหลายวิธี เช่น การแยกด้วยไฟฟ้า (electrolytic separation) [6; 7; 8; 9; 10; 11] การตกตะกอนด้วยไฟฟ้า (electrocoagulation) [12] การสกัด (extraction) [13] และการดูดซับ (adsorption) [14; 15; 16; 17] รวมทั้งวิธีการเปลี่ยนโครเมียม (III) ไอออนให้เป็นโครเมียม (VI) ไอออนสำหรับลดการรบกวนที่เกิดจากโครเมียม (III) ไอออน [18; 19; 20] โดยเทคนิคการแยกด้วยไฟฟ้าเป็นเทคนิคที่ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลาย เนื่องจากเป็นเทคนิคที่สามารถแยกไอออนที่ปนเปื้อนในน้ำยาชุบเคลือบได้หลายชนิดในเวลาเดียวกันและมีประสิทธิภาพสูง การแยกไอออนด้วยเมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออน ตัวอย่างเช่น Nafion 117 membrane, ceramic membrane เป็นต้น แต่ขนาดบ่อชุบเคลือบในอุตสาหกรรมนั้นมีขนาดใหญ่มาก การใช้เมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออนในการช่วยแก้ปัญหาไอออนปนเปื้อนในน้ำยาชุบในบ่อจึงมีราคาสูงส่งผลให้ผู้ประกอบการต้องรับภาระต้นทุนที่สูงขึ้นมาก

งานวิจัยนี้ต้องการศึกษาวิธีการลดการปนเปื้อนของของเหล็ก (III) ไอออนและ โครเมียม (III) ไอออนในน้ำยาชุบเคลือบของกระบวนการชุบเคลือบโครเมียมด้วยไฟฟ้าแบบฮาร์ดโครม เริ่มจากศึกษาการแยกขั้นตอนในกระบวนการชุบเคลือบระหว่างการทำทำความสะอาดผิวหน้าวัสดุกับการชุบเคลือบสำหรับลดปริมาณเหล็ก (III) ไอออน ส่วนการลดปริมาณโครเมียม (III) ไอออน ได้ศึกษาการใช้เปอร์ซัลเฟตไอออนเพื่อออกซิไดซ์โครเมียม (III) ไอออนเป็นโครเมียม (VI) ไอออน การศึกษานี้ต้องการแก้ปัญหาเบื้องต้นของโรงงานชุบ หาวีธีลดการปนเปื้อนของเหล็ก (III) ไอออนและ โครเมียม (III) ไอออน ซึ่งมีผลต่อประสิทธิภาพการชุบ รวมทั้งช่วยยืดอายุการใช้งานของน้ำยาชุบเคลือบ เพื่อลดการเกิดน้ำทิ้งที่มีความเป็นกรดและมีความเข้มข้นของโครเมียมสูงมาก ซึ่งวิธีนี้เป็นวิธีที่มีต้นทุนต่ำเหมาะกับการนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมขนาดเล็ก

เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องกำเนิดกระแสไฟฟ้า (DC Power supply รุ่น GPR-3510HD ประเทศมาเลเซีย เครื่องให้ความร้อน (Hot plate รุ่น C-MAG SH7) ประเทศเยอรมนี แท่งโลหะตะกั่วผสมดีบุก (95:5) เส้นผ่านศูนย์กลาง 5.50 มิลลิเมตร จากบริษัท สยามฮาร์ดโครม จำกัด และแผ่นเหล็กตัวอย่างขนาดพื้นที่ผิวขุบ 1.0 ตารางนิ้ว

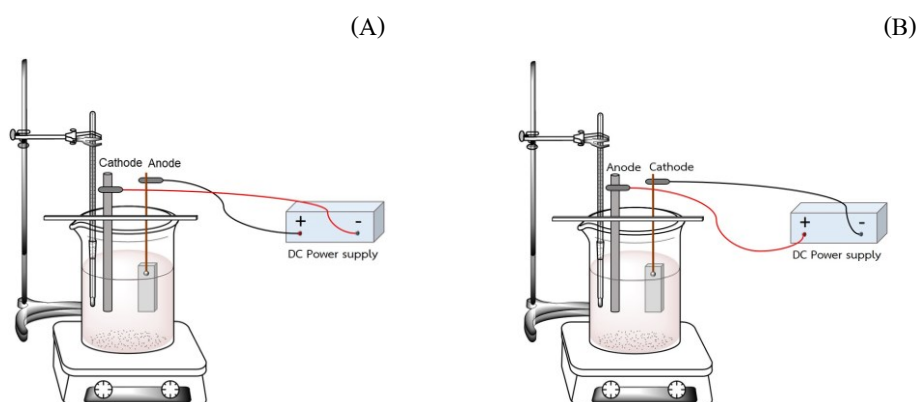
ตัวอย่างสารละลายน้ำยาขุบเคลือบโครเมียมด้วยไฟฟ้าได้รับจากบริษัท สยามฮาร์ดโครม จำกัด (จังหวัดสมุทรสาคร, ประเทศไทย) ความเข้มข้นเฉลี่ยของกรดโครมิก กรดซัลฟูริก โครเมียม (III) ไอออน และเหล็ก (III) ไอออน เท่ากับ 279.73, 2.40, 1.60, และ 8.90 กรัมต่อลิตร ตามลำดับ และ Hebat Chrom CHC-10 (ทางการค้า) เข้มข้น 24.78 มิลลิกรัมต่อลิตร

วิธีเตรียมผิวชิ้นงาน

ขัดพื้นผิววัสดุขุบจำลองขนาด กว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 4 เซนติเมตร หนา 0.2 เซนติเมตร ด้วยเครื่องขัดแบบจานด้วยกระดาษทรายเบอร์ 400 และ 220 ให้ทั่วพื้นที่ที่จะทำการขุบ (ให้แท่งวัสดุจุ่มในน้ำยาขุบเพียง 2.5 เซนติเมตร เพื่อให้ได้พื้นที่ 1 ตารางนิ้ว) นำไปแช่ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 3.0% (w/v) เป็นเวลา 1 นาที สารละลายกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 5.0% (v/v) เป็นเวลา 1 นาทีตามลำดับ [21] จากนั้นนำไปติดตั้งกระบวนการขุบเคลือบดังรูปที่ 1A ควบคุมค่ากระแสไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าด้วยเครื่อง DC Power supply ซึ่งในขั้นแรกเป็นการทำความสะอาดพื้นผิววัสดุในอ่างขุบอีกครั้ง จึงต้องสลับขั้วขั้วเพื่อกลับขั้ว ให้แท่งโลหะตะกั่วผสมดีบุกเป็นขั้วแคโทด (-) และวัสดุที่ต้องการขุบเป็นขั้วแอโนด (+) ให้กระแสไฟฟ้า 3 แอมแปร์ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที แล้วจึงเริ่มกระบวนการขุบในบ่อขุบเดิม

วิธีการทดลองขุบโครเมียมด้วยไฟฟ้า

หลังจากทำความสะอาดผิวหน้าวัสดุขุบแล้วทำการขุบเคลือบด้วยไฟฟ้าในบ่อขุบเดิม สลับขั้วขั้วโดยให้แท่งโลหะตะกั่วผสมดีบุกเป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด (+) และวัสดุขุบเป็นขั้วแคโทด (-) ควบคุมสภาวะเช่นเดียวกันกับการเตรียมผิวชิ้นงาน และกำหนดเวลาในการขุบโครเมียมเป็นเวลา 15 นาที ซึ่งเป็นสภาวะเหมือนกับสภาวะของการขุบในโรงอุตสาหกรรม ดังรูปที่ 1B



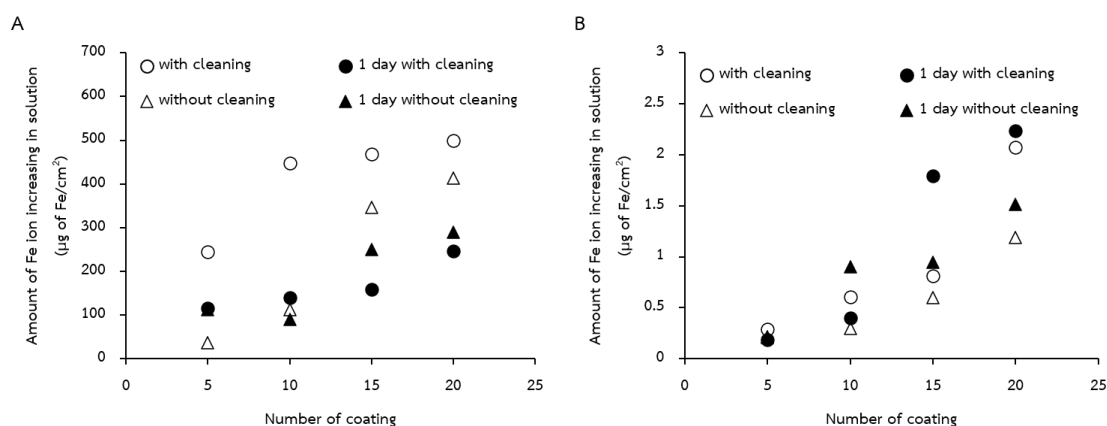
รูปที่ 1 ชุดอุปกรณ์จำลองกระบวนการขุบเคลือบโครเมียมด้วยไฟฟ้าแบบฮาร์ดโครม (A) ขั้นตอนการทำความสะอาด (B) ขั้นตอนการขุบเคลือบ

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้จำลองกระบวนการชุบเคลือบโครเมียมด้วยไฟฟ้าแบบฮาร์ดโครมของโรงงาน ซึ่งเป็นบ่อกลมในแนวดิ่ง เส้นผ่านศูนย์กลาง 1.40 เมตรและลึก 5.0 เมตร กำหนดสภาวะที่ใช้ในการทดลองให้เหมือนกับสภาวะจริงที่ใช้ในโรงงาน โดย น้ำยาชุบเคลือบที่ใช้ได้รับจากโรงงานประกอบด้วยกรดโครมิก กรดซัลฟริกเข้มข้น 2.40 กรัมต่อลิตร และเติมสารอื่นๆ ที่ช่วยเพิ่มคุณภาพการชุบที่ใช้ในอุตสาหกรรมทางการค้า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 20 – 30 แอมแปร์ต่อตารางเดซิเมตร ที่อุณหภูมิ 50 ± 3 องศาเซลเซียส เวลาในการกลับขั้วเพื่อทำความสะอาด 5 นาที ต่อด้วยการชุบ 15 นาที และจะได้ความหนาของผิวชุบ 10 ± 3 ไมโครเมตร ซึ่งเป็นความหนาของผิวชุบการชุบเคลือบมีความหนาตามที่กำหนดที่โรงงานต้องการและยอมรับได้

ศึกษาการเพิ่มขึ้นของปริมาณเหล็กไอออนในสารละลาย

เก็บสารละลายในอ่างชุบจำลองเพื่อทำการวิเคราะห์ปริมาณเหล็กไอออนที่เกิดขึ้นหลังกระบวนการชุบเคลือบเสร็จสิ้น ทุกๆ 5 ครั้ง เมื่อทำการเก็บสารละลายแล้วจะนำสารละลายไปวิเคราะห์ปริมาณเหล็กไอออนทันทีโดยเปรียบเทียบกับการเก็บสารละลายที่พักหลังกระบวนการชุบเคลือบแล้ว 1 วัน มีการติดตามกระบวนการชุบเคลือบทั้งหมด 20 ครั้ง วิเคราะห์ปริมาณเหล็กไอออนด้วยเทคนิค Flame Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS) เปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของการเพิ่มจำนวนครั้งในการชุบเคลือบกับปริมาณเหล็กที่เกิดขึ้น ดังรูปที่ 2 ขั้นตอนการทำความสะอาดพื้นผิววัสดุ (Cleaning) ที่นำมาชุบด้วยการกลับขั้วไฟฟ้าจะทำให้มีไอออนของเหล็กหลุดออกจากวัสดุมากกว่าขั้นตอนการชุบเคลือบ (Coating) ร้อยละ 10.87 และปริมาณไอออนของเหล็กที่อยู่ในสารละลายที่ถูกเก็บไว้ 1 วันหลังเสร็จสิ้นกระบวนการแล้วมีปริมาณเหล็กในสารละลายน้อยกว่าสารละลายหลังเสร็จสิ้นกระบวนการทันทีอาจเป็นเพราะมีการเกิดตะกอนของไอออนต่างๆ ในสารละลายจึงทำให้ปริมาณไอออนของเหล็กในสารละลายลดลง และเมื่อเปรียบเทียบปริมาณของเหล็กไอออนที่เกิดขึ้นในสารละลายแบบมีฟลูออไรด์ (รูป 2A) กับสารละลายแบบไม่มีฟลูออไรด์ (รูป 2B) พบว่าปริมาณเหล็กไอออนในสารละลายแบบมีฟลูออไรด์เกิดขึ้นมากกว่าสารละลายแบบไม่มีฟลูออไรด์เกือบ 200 เท่า เนื่องจากฟลูออไรด์มีคุณสมบัติของการกัดกร่อนได้ดี จึงทำให้ฟลูออไรด์ที่เป็นส่วนประกอบในสารละลายกัดกร่อนพื้นผิวของเหล็กที่นำมาชุบเคลือบส่งผลให้มีไอออนของเหล็กหลุดออกมาปนเปื้อนในน้ำยาชุบเคลือบปริมาณมากขึ้น และสามารถตกตะกอนได้ดีมากกว่าการละลายกลับไปในสารละลายด้วย



รูปที่ 2. การศึกษาการเปลี่ยนแปลงของปริมาณเหล็กไอออนหลังการชุบเคลือบ (A) น้ำยาชุบเคลือบแบบมีฟลูออไรด์ และ (B) น้ำยาชุบเคลือบแบบไม่มีฟลูออไรด์ (ปริมาณเหล็กคิดเป็นของน้ำหนักเหล็กต่อพื้นที่วัสดุที่นำมาชุบ)

การแก้ไขปัญหาของกระบวนการชุบเคลือบ

ปัญหาของกระบวนการชุบเคลือบแบบฮาร์ดโครมกับอุปกรณ์ชิ้นส่วนเครื่องขนาดใหญ่นี้จะเกิดการละลายของเหล็ก ตะกั่ว ดีบุก และโครเมียม ได้ จากสมการที่ 3 ถึง สมการที่ 9 และผลการวิเคราะห์โลหะไอออนในตะกอนด้วยเทคนิค FAAS พบว่า ในน้ำหนักตะกอน 1.000 กรัม มี ตะกั่ว มากที่สุดคือ 6.53 มิลลิกรัม โครเมียม 5.66 มิลลิกรัม เหล็ก 0.76 มิลลิกรัม ดีบุก 0.11 มิลลิกรัม และทองแดง 0.02 มิลลิกรัม ซึ่งตะกอนของทองแดงจะเกิดจากโลหะทองแดงที่ทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าในบ่อชุบถูกกัดกร่อนด้วยไฮดรอกไซด์เข้มข้นเป็นเวลานาน

ปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด (ปฏิกิริยาออกซิเดชัน)

- 1) เกิดออกซิเจน



- 2) ผิวขั้วไฟฟ้าเกิดเป็นตะกั่วออกไซด์



ตะกั่วออกไซด์เกิดปฏิกิริยารีดักชันทำให้ Cr^{3+} เปลี่ยนเป็น Cr^{6+} ซึ่ง ปฏิกิริยานี้เกิดได้ไม่ดัดแปลงเนื่องจากน้ำยาสำหรับชุบมีสภาวะเป็นกรด

ขั้วลบ(Cathode) เกิดปฏิกิริยา Reduction

- 1) การแตกตัวของกรดโครมิก



- 2) Cr^{3+} เกิดปฏิกิริยารีดักชันทำให้เกิดผิวเคลือบโครเมียม

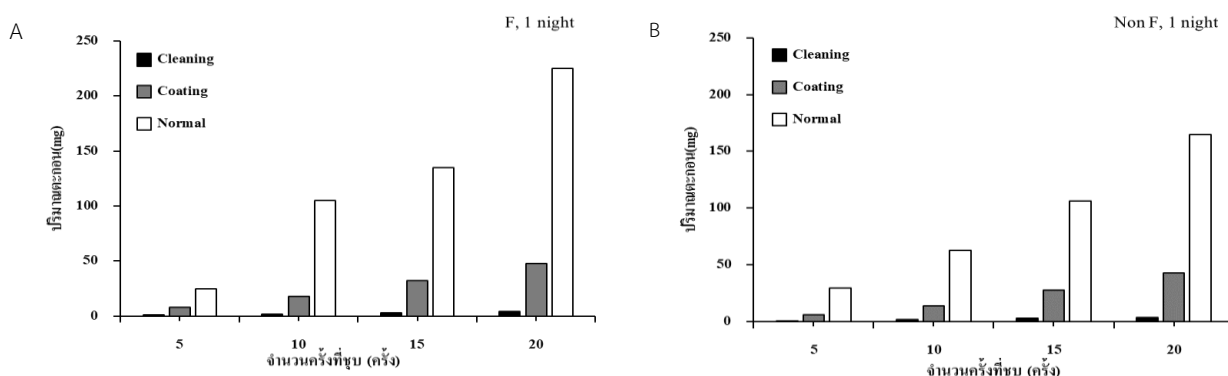


จากสมการข้างต้นจะพบว่าในน้ำยาชุบจำเป็นต้องมีทั้ง Cr^{6+} และ Cr^{3+} ไอออน อยู่ในสภาวะกรด แต่เมื่อเริ่มต้นโครเมียมจะต้องเป็น Cr^{6+} (ในรูปของกรดโครมิก) และต้องควบคุมปริมาณ Cr^{3+} ไอออนไม่ให้สูงเกินกว่าที่กำหนด เพราะจะมีผลต่อความหนาและความมันเงาของพื้นผิวที่ชุบได้

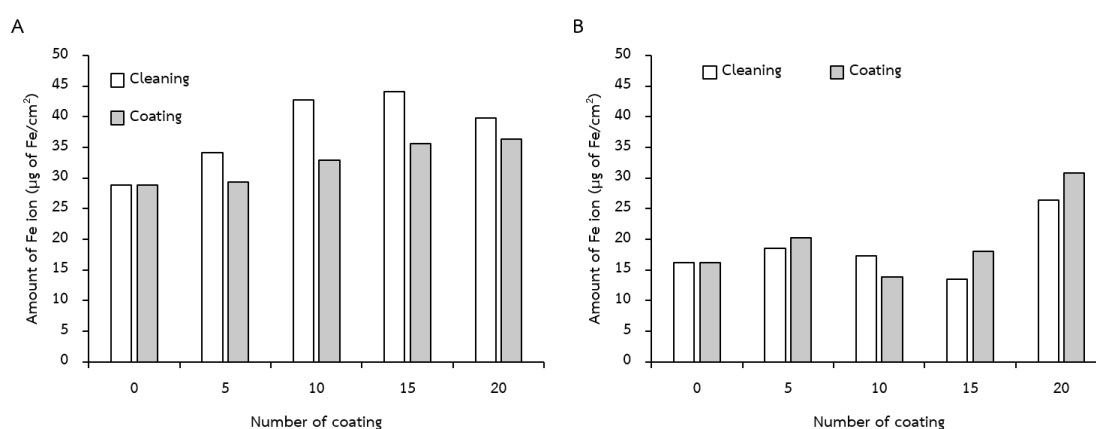
การลดปริมาณไอออนของเหล็ก

ปริมาณของเหล็กที่ละลายออกมานั้นจะเพิ่มขึ้นตามจำนวนครั้งของการชุบ โดยเฉพาะขั้นตอนการล้างผิววัสดุในน้ำยาซึ่งมีความเป็นกรดสูง ซึ่งถ้ามีเหล็กไอออนเกิดขึ้นมากจะมีผลต่อการเกิดตะกอนในน้ำยาชุบและถ้ามีปริมาณเหล็กมากเกินไปเกินกว่า 5-10 กรัมต่อลิตรจะทำให้ความเงาของชิ้นงานลดลงและเกิดรูพรุนบนผิวชิ้นงานได้ จากการติดตามปริมาณเหล็กไอออนและตะกอนที่เพิ่มขึ้นในการชุบ 1-20 ครั้ง ดังรูปที่ 3 (ปริมาณของตะกอนในสารละลายปริมาตร 500 มิลลิลิตร) พบว่ามีปริมาณตะกอนเพิ่มขึ้นในชุดธรรมดา (normal) ที่มีการทำความสะอาดและชุบในบ่อเดียวกันสูงมากโดยเฉพาะระบบสารละลายที่มีฟลูออไรด์ (รูปที่ 3A) การชุบในน้ำยาชุบแบบฟลูออโรซิลิเกต (sodium fluorosilicate) จะมีประสิทธิภาพในการชุบได้ดีคือช่วยให้ผิวเป็นเงา ชุบได้หนาในเวลาสั้นกว่าน้ำยาชุบแบบธรรมดา ในการแก้ปัญหการปนเปื้อนของเหล็กในน้ำยาชุบทั้งสอง

แบบนี้ ในเบื้องต้นได้ทดลองแยกอุปกรณ์สำหรับชุดทำความสะอาดเตรียมพื้นผิวกับชุดชุบเคลือบ ทั้งกระบวนการที่ไม่มีฟลูออไรด์ในสารละลายและมีฟลูออไรด์ในสารละลาย พบว่า ถ้าสามารถแยกการล้างในสภาวะที่ปราศจากฟลูออไรด์จะมีปริมาณเหล็กไอออนเกิดขึ้นมากกว่าในสารละลายที่มีฟลูออไรด์ถึง 0.012 กรัมต่อพื้นผิวชิ้นงาน 1 ตารางนิ้ว และการทำความสะอาดในสารละลายที่ปราศจากฟลูออไรด์แล้วไปทำการชุบด้วยสารละลายที่มีฟลูออไรด์จะพบว่าวัสดุที่เคลือบนั้นยังมีความมันวาวและความหนาของผิวที่ชุบไม่แตกต่างจากกระบวนการชุบแบบอ่างชุบอันเดียว ซึ่งสำหรับน้ำยาชุบที่มีฟลูออไรด์สามารถช่วยลดการเกิดตะกอนได้มากกว่าเดิมประมาณ 10 เท่า เพราะความเข้มข้นของน้ำยาชุบที่มีฟลูออไรด์จะมีความเข้มข้นและความเป็นกรดสูงกว่าน้ำยาชุบธรรมดา จึงมีผลต่อการตกตะกอนที่ช้ากว่าและการละลายของเหล็กออกมาน้อยกว่า (ค่า ionic strength ของสารสูงทำให้เหล็กละลายออกมาได้ลดลง) ดังรูปที่ 4 สำหรับการปฏิบัติงานจริงภายในโรงงานจะมีชิ้นงานที่มีขนาดใหญ่และการเคลื่อนย้ายชิ้นงานจากบ่อที่ทำความสะอาดมายังบ่อชุบอาจทำให้ผิวชิ้นงานสัมผัสอากาศหรือเกิดความเสียหายได้ ดังนั้นจากการกำหนดมาตรฐานน้ำยาชุบเคลือบที่ต้องมีปริมาณรวมของเหล็ก (III) ไอออน และ โครเมียม (III) ไอออนน้อยกว่า 15 กรัมต่อลิตร จึงมีการศึกษาวิธีการลดปริมาณโครเมียม (III) ไอออน ในขั้นตอนต่อไป



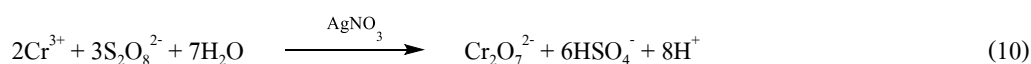
รูปที่ 3 ปริมาณของตะกอนหลังการชุบเคลือบ 1 คืนเมื่อแยกกระบวนการล้างและชุบเคลือบเปรียบเทียบกับกระบวนการปกติ (A) น้ำยาชุบเคลือบแบบมีฟลูออไรด์ และ (B) น้ำยาชุบเคลือบแบบไม่มีฟลูออไรด์ (ปริมาณของตะกอนในสารละลายปริมาตร 500 มิลลิลิตร)



รูปที่ 4 ปริมาณของเหล็กไอออนที่หลุดออกมาในสารละลายเมื่อทำการแยกชุดทำความสะอาดและชุดชุบเคลือบ (A) น้ำยาชุบเคลือบแบบมีฟลูออไรด์ และ (B) น้ำยาชุบเคลือบแบบไม่มีฟลูออไรด์

การลดปริมาณไอออนของโครเมียม

จากงานวิจัยในปี ศ.ศ. 2006 Huijian Jiang และคณะ [19] ได้เสนองานวิจัยเกี่ยวกับการออกซิไดซ์โครเมียม(III) ไอออนเป็นโครเมียม(VI) โดยใช้โซเดียมไฮโปคลอไรท์ (NaOCl) ในสภาวะเบส แต่ในกระบวนการชุบเคลือบเป็นสารละลายที่มีสภาวะความเป็นกรดสูงมาก (pH<1) ในงานวิจัยนี้สนใจวิธีออกซิไดซ์ด้วยสารละลายโซเดียมเปอร์ซัลเฟต (Na₂S₂O₈) และมีซิลเวอร์ไนเตรตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [22]



การเติมซิลเวอร์ไนเตรตหรือการใช้แท่งโลหะเงินเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันในอุปกรณ์ชุบเคลือบนี้อาจจะทำให้มีซิลเวอร์(I) ไอออนละลายปนเปื้อนในสารละลาย ซึ่งอาจจะมีผลต่อการชุบเคลือบชิ้นงานในอุตสาหกรรมได้ ในการทดลองจึงศึกษาอิทธิพลของการให้ความร้อนและช่วงเวลาในการทำปฏิกิริยาโดยจำลองเตรียมสารละลายโครเมียม(III) ไอออนที่ความเข้มข้น 0.015 โมลาร์ซึ่งมีปริมาณเป็นครึ่งหนึ่งของโครเมียม (III) ไอออนที่เกิดขึ้นในบ่อชุบของโรงงาน เติมน้ำแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต ((NH₄)₂S₂O₈) ศึกษาปฏิกิริยาช่วงอุณหภูมิ 50-90 องศาเซลเซียส สังเกตการเปลี่ยนสีของโครเมียม(III) ไอออนในสารละลายจากสีเขียวเป็นสีส้มของไดโครเมตไอออน ได้ผลการทดลองดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 การออกซิเดชันโครเมียม(III) ไอออนที่สภาวะต่างๆ (ทำการทดลองซ้ำ 5 ครั้ง)

สารละลาย	สภาวะการทำปฏิกิริยา		ร้อยละการเปลี่ยน $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$	หมายเหตุ
	อุณหภูมิ (°C)	ระยะเวลา (นาที)		
Std Cr ³⁺	อุณหภูมิห้อง	120	-	สารละลายสีเขียว
	85-90	120	99.71±0.53	
Std Cr ³⁺ +Fe ³⁺	85-90	120	109.65±3.50	
Std Cr ³⁺ +Cu ²⁺	85-90	120	98.85±2.16	
Std Cr ³⁺ +Fe ³⁺ +Cu ²⁺	อุณหภูมิห้อง	360	-	สารละลายสีเขียว
	50-55	360	-	สารละลายสีเขียว
	50-55*	360	-	สารละลายสีเขียวอ่อน
	60-65	360	-	สารละลายสีเขียวอ่อน
	60-65*	360	-	สารละลายสีเหลือง
	70-75	240	103.87±2.67	
	70-75*	240	101.98±1.10	
	85-90	120	108.10±2.50	
	85-90	60	104.12±2.50	
	85-90*	60	100.11±0.08	
	85-90	30	93.39±2.88	
	85-90*	30	106.75±2.35	

*เก็บสารละลายไว้ 2 วันหลังจากให้ความร้อน

จากผลการทดลองในตารางที่ 1 การออกซิไดซ์โครเมียม(III) ไอออนด้วยเปอร์ซัลเฟตไอออนในสภาวะที่ปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยาให้เป็นโครเมียม (VI) ไอออน การทดลองได้เปรียบเทียบสารละลายโครเมียม(III) ไอออนกับสารละลายโครเมียม(III) ไอออนที่มีเหล็ก(III) ไอออน และทองแดง(II) ไอออน ที่อุณหภูมิห้อง และเพิ่มอุณหภูมิในช่วง 50-90 องศาเซลเซียส พบว่าปฏิกิริยาไม่สามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิห้อง เมื่อให้ความร้อนที่เพิ่มขึ้นมีส่วนช่วยให้การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีมากขึ้นด้วยสังเกตจากการเปลี่ยนสีของโครเมียม(III) ไอออนสีเขียวถูกเปลี่ยนเป็นสีเหลืองและสีส้มในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 70 องศาเซลเซียส โดยให้ความร้อนเป็นเวลา 240 นาที และเมื่อให้ความร้อนแล้วทำการเก็บสารละลายไว้เป็นเวลา 2 วันจึงทำการไทเทรตแบบไอโอดิเมตริหาปริมาณการเปลี่ยนแปลงของโครเมียมแล้วพบว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของโครเมียมนั้นยังคงเดิม ดังนั้นโครเมียม(VI) ไอออนหรือไดโครเมตไอออนที่เกิดขึ้นมีความเสถียร ไม่พบปริมาณโครเมียม(III) ไอออนเพิ่มขึ้น แสดงว่าไม่เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ เมื่อเปลี่ยนสภาวะเป็นการให้ความร้อนในช่วง 85-90 องศาเซลเซียส พบว่าสารละลายเปลี่ยนเป็นสีส้มได้ภายในเวลา 30 นาที เหล็ก(III) ไอออน และทองแดง(II) ไอออนไม่รบกวนการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเปอร์ซัลเฟตไอออนแต่อาจจะรบกวนปฏิกิริยาการไทเทรตเช่น ทองแดง(II) ไอออนไปออกซิไดซ์ไอโอดีน (I) เกิดเป็น ไอโอดีน (I_2) ทำให้การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของโครเมียมที่ทำปฏิกิริยากับไอโอดีนมีค่ามากกว่า 100 และเมื่อทำการกรองตะกอนที่เกิดขึ้นหลังจากกระบวนการชูบนี้แล้ว พบว่าทุกระบบที่มีการเติมแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตมีปริมาณของตะกอนเกิดขึ้นหลังกระบวนการชูบลดลง แสดงว่าปริมาณเหล็กไอออนที่หลุดออกมาปนเปื้อนนั่นน้อยลงไปด้วย

การเติมแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตเพื่อลดปริมาณของโครเมียม(III) ไอออนอาจไม่จำเป็นต้องเติมให้มากเกินไปกับปฏิกิริยาเพราะป้องกันการรบกวนกระบวนการชูบวัสดุ ในการทดลองนี้ได้เติมแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตความเข้มข้น 0.03 โมลาร์ในชุดเคลื่อนที่อย่างต่อเนื่องซึ่งมีน้ำยาชูบที่ใช้แล้วทั้งแบบที่มีฟลูออไรด์และไม่มีฟลูออไรด์ เมื่อทำการเคลื่อนที่ต่อเนื่องแล้วพบว่าความหนาของผิวเคลือบยังคงเดิม ลักษณะความมันวาวไม่แตกต่างจากเดิมแสดงว่าเปอร์ซัลเฟตไอออนที่อาจจะเหลืออยู่ไม่รบกวนกระบวนการชูบเคลือบนี้ เพราะเปอร์ซัลเฟตไอออนเกิดปฏิกิริยาเป็นไฮโดรเจนซัลเฟตและกรดซัลฟริก จึงไม่รบกวนปฏิกิริยา ดังนั้นในระบบอุตสาหกรรมสามารถเติมแอมโมเนียมซัลเฟตในระดับความเข้มข้น 0.03 โมลาร์ประกอบกับให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส แล้วเก็บสารละลายไว้อย่างน้อย 24 ชั่วโมง ก็สามารถเริ่มกระบวนการชูบได้

สรุปผลการทดลอง

ในบ่อชุบแบบฮาร์ดโครมในอุตสาหกรรมจะพบเหล็กไอออนหลุดออกมาในช่วงของการทำความสะอาดพื้นผิวก่อนการชุบเคลือบหรือไอออนอื่นที่หลุดจากขั้วโลหะตัวนำไฟฟ้าในบ่อชุบ ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อคุณภาพน้ำยาชุบได้ ซึ่งในโรงงานไม่สามารถแยกกระบวนการล้างผิวของวัสดุที่จะชุบกับกระบวนการชุบเป็นคนละบ่อกันได้ จากผลการทดลองพบว่าการเติมแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตลงในน้ำยาชุบสามารถช่วยลดปริมาณตะกอนที่เกิดขึ้นในบ่อชุบ และให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโครเมียม(III) ไอออน เป็นโครเมียม (VI) ไอออนในรูปไดโครเมตไอออน ซึ่งไม่มีผลกระทบต่อกระบวนการชุบและคุณภาพในการชุบ วิธีนี้สามารถช่วยยืดอายุการใช้งานน้ำยาชุบ ลดการทิ้งสารโลหะหนักที่มีความเป็นกรดสูง วิธีนี้มีค่าใช้จ่ายไม่สูงนักสามารถช่วยลดต้นทุนโรงงานอุตสาหกรรมขนาดเล็กได้

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับความอนุเคราะห์จากคณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ ทนสนับสนุนทุนวิจัยคณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ บริษัทสยามฮาร์ดโครม จำกัด ที่อนุเคราะห์สารเคมีและสารตัวอย่าง รศ.ดร. ณรงค์ พงษ์วัฒน์ สำหรับคำแนะนำที่เป็นประโยชน์และอนุเคราะห์อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย ดร. จารุวรรณ ตาวัฒน์ สำหรับคำแนะนำต่างๆ และนาย นราวุฒิ สุวรรณวัฒน์ ผู้ร่วมศึกษาวิจัยตลอดมา

เอกสารอ้างอิง

- Ahmed, M. E. I., Huang, K.-L., & Holsen, T. M. (2009). Nafion-117 Behavior during Cation Separation from Spent Chromium Plating Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(14), 6805-6810.
- Al-Anber, M. A. (2010). Removal of high-level Fe³⁺ from aqueous solution using natural inorganic materials: Bentonite (NB) and quartz (NQ). *Desalination*, 250(3), 885-891.
- Apte, A. D., Tare, V., & Bose, P. (2006). Extent of oxidation of Cr(III) to Cr(VI) under various conditions pertaining to natural environment. *Journal of Hazardous Materials*, 128(2-3), 164-174. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.057>
- El-Nadi, Y. A., & El-Hefny, N. E. (2010). Removal of iron from Cr-electroplating solution by extraction with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid in kerosene. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49(2), 159-164.
- Frenzel, I., Holdik, H., Stamatialis, D. F., Pourcelly, G., & Wessling, M. (2005). Chromic acid recovery by electroelectrodialysis. *Separation and Purification Technology*, 47(1-2), 27-35.
- Frenzel, I., Holdik, H., Stamatialis, D., Pourcelly, G., & Wessling, M. (2005). Chromic acid recovery by electroelectrodialysisI. Evaluation of anion-exchange membrane. *Journal of Membrane Science*, 261(1-2), 49-57.
- Ghosh, D., Solanki, H., & Purkait, M. K. (2008). Removal of Fe(II) from tap water by electrocoagulation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 155(1-2), 135-143.
- Huang, K.-L., Holsen, T. M., Chou, T.-C., & Selman, J. R. (2003). Comparing Nafion and Ceramic Separators Used in Electrochemical Purification of Spent Chromium Plating Solutions: Cationic Impurity Removal and Transport. *Environmental Science & Technology*, 37(9), 1992-1998.
- Jeffery, G. H., Basset, J., Mendham, J., & Denny, R. C. (1989). *Vogel's textbook of Quantitative Chemical Analysis* (5th ed.). John Wiley and Sons Inc, New York.
- Jegadeesan, G., Mondal, K., & Lalvani, S. B. (2005). Iron Removal and Simultaneous Regeneration of Hexavalent Chromium in Spent Plating Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(2).
- Jiang, H., Rao, L., Zhang, Z., & Rai, D. (2006). Characterization and oxidation of chromium(III) by sodium hypochlorite in alkaline solutions. *Inorganica Chimica Acta*, 359(10), 3237-3242. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.03.035>
- Kanittabut, V. (2000). *Industrial chrome plating (hard chrome)*. Bangkok: Mechanical and Metallurgical Industry Development Institute. (in Thai)
- Pungwiwat, N. (2004). *Corrosion and material selection*. Bangkok: Jirarat Publisher. (in Thai)

- Rodman, D. L., Carrington, N. A., & Xue, Z.-L. (2006). Conversion of chromium(III) propionate to chromium(VI) by the Advanced Oxidation Process Pretreatment of a biomimetic complex for metal analysis. *Talanta*, 70(3), 668-675. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.05.092>
- Rubcumintara, T. (2014). Chromium and Iron Removal for Hard Chrome Bath Recycling using Eggshell Sorbent. *Journal of Clean Energy Technologies*, 158-162.
- Sheibani, A., Shishehbor, M. R., & Alaei, H. (2012). Removal of Fe(III) ions from aqueous solution by hazelnut hull as an adsorbent. *International Journal of Industrial Chemistry*, 3(1), 4.
- Sheu, H.-H., Lu, C.-E., Hou, K.-H., Kuo, M.-L., & Ger, M.-D. (2015). Effects of alumina addition and heat treatment on the behavior of Cr coatings electroplated from a trivalent chromium bath. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 48, 73-80. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.10.017>
- Snyder, D. L. (2012). Decorative Chromium Plating Basics. *Metal Finishing*, 110(2), 14-21.
- Tanthadiloke, S., Kittisupakorn, P., & Mujtaba, I. M. (2014). Modelling and Design a Controller for Improving the Plating Performance of a Hard Chromium Electroplating Process. *In Computer Aided Process Engineering*, 33, 805-810.
- Thongmon, A. (1991). *Chrome plated – gold plated*. Bangkok: Mechanical and Metallurgical Industry Development Institute. (in Thai)
- Zhang, Y., Liu, Q., & Li, L. (2016). Removal of iron from sythetic copper leach solution using a hydroxy-oxime chelating resin. *Hydrometallurgy*, 164, 154-158. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.06.004>
- Zhao, J., Cui, G., & Liu, H. (2011). Investigation Into Rejuvenation of Spent Chromium Plating Solutions by Bipolar Membrane Electrodialysis. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(9).