

# การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเคลือบผิวด้วยวิธีทางไฟฟ้าของโลหะผสมดีบุก-ทองแดง

## Study of factors affecting Electrodeposition of tin-copper alloys

ภัทรพร กระจ่ายศรี<sup>1</sup> ประจักษ์ อินแก้ว<sup>2</sup> และ อภิชาติ โรจนโรวรรณ<sup>3</sup>

ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์<sup>1,3</sup>

สาขาวิชาเคมี สำนักวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง<sup>2</sup>

E-mail: pattaporn.kra@ku.th<sup>1</sup>, prachak.ink@mfu.ac.th<sup>2</sup>, fengacrww@ku.ac.th<sup>3</sup>

### บทคัดย่อ

กระบวนการชุบเคลือบสำริด หรือโลหะผสมดีบุก-ทองแดงด้วยวิธีทางไฟฟ้านั้นมีมาช้านานและถูกใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมต่าง ๆ เช่น ในอุตสาหกรรมเครื่องประดับ วัตถุโบราณ และตลับลูกปืน กระบวนการนี้ใช้เพื่อปรับปรุงสมบัติให้ดียิ่งขึ้น เช่น ลักษณะพื้นผิว การต้านทานการกัดกร่อนของพื้นผิวชั้นเคลือบ ทั้งนี้สมบัติที่ดีของวัสดุขึ้นกับปัจจัยต่าง ๆ ที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ ซึ่งได้แก่ อุณหภูมิ ระยะเวลา ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ กระแสไฟฟ้า และความต่างศักย์ไฟฟ้า เป็นต้น ดังนั้นบทความนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลของการเคลือบผิวด้วยวิธีทางไฟฟ้าของโลหะผสมดีบุก-ทองแดงที่มีต่อสมบัติ ประกอบไปด้วย การปรับปรุงผิวสำเร็จโดยการเติมสารเติมแต่ง การศึกษาการป้องกันการกัดกร่อนโดยการเปลี่ยนแปลงปริมาณดีบุก รวมถึงการเพิ่มอุณหภูมิในกระบวนการเคลือบ และการปรับปรุงโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกระแสไฟฟ้าแบบช่วง

**คำสำคัญ:** การต้านทานการกัดกร่อน; การเคลือบด้วยไฟฟ้า; การเคลือบโลหะผสมดีบุก-ทองแดง; กระแสไฟฟ้าแบบช่วง; ผลของอุณหภูมิต่อการเคลือบผิว; สารเติมแต่ง

### Abstract

The processes of coating bronze or tin-copper alloys by electrodeposition have been employed for a long time in various applications such as jewelry, antiques, and bearings. These processes were used for improving properties such as topography, corrosion resistance of the coating surface. The desirable properties of the materials depend on various factors used in the coating process including temperature, coating duration, concentration of the electrolyte solution, applied current, and voltage. Therefore, the purpose of this article is for studying the effect on electrodeposition of tin-copper alloys to the following properties: improvement of surface finish by adding additives, studying corrosion prevention by varying quantities of tin including increasing the temperature in the coating process, and improvement of the microstructure with pulse current.

**Keywords:** Corrosion Resistance; Electrodeposition; Tin-Copper Alloys Coating; Pulse Current; Temperature Bath; Additives

## 1. บทนำ

ดีบุกเป็นโลหะที่มีสมบัติเด่นหลายด้าน โดยส่วนใหญ่เน้นไปที่ความทนต่อการกัดกร่อนของกรดและสารละลายต่าง ๆ ได้ มีความแข็งแรง อีกทั้งยังไม่ก่อให้เกิดสารพิษที่เป็นอันตรายต่อร่างกาย จึงนิยมใช้สำหรับผลิตบรรจุภัณฑ์อาหารและเครื่องตีแผ่นดีบุกบาง ๆ ใช้ห่อสิ่งของต่าง ๆ เพื่อป้องกันความชื้น รวมถึงใช้ในงานทันตกรรมได้อีกด้วย

การนำดีบุกมาใช้ประโยชน์นั้นมีมาเป็นเวลานาน เนื่องจากดีบุกสามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกันกับทองแดงได้ดี การใช้งานในช่วงแรกเป็นการผลิตโลหะผสมดีบุก-ทองแดง (Sn-Cu alloy) หรือสำริด (Bronze) ซึ่งถูกค้นพบตั้งแต่ 3500 ปีก่อนคริสตกาลโดยดีบุกถูกใช้ในงานที่ต้องการความอ่อนตัวสูง มีสมบัติต้านทานการกัดกร่อนสูง และมีการหล่อลื่นที่ดี [1]

การเคลือบด้วยโลหะผสมของดีบุก สามารถทำได้ทั้งในอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกรดและด่าง การเคลือบด้วยโลหะผสมของดีบุกมีประสิทธิภาพที่ดีและมีคุณภาพในการเคลือบสูง โลหะผสมดีบุก-ทองแดงเป็นโลหะผสมชนิดแรก ๆ ที่มนุษย์นำมาใช้ เพื่อวัตถุประสงค์เชิงโครงสร้างและการตกแต่ง โดยเหตุผลที่การเคลือบด้วยโลหะชนิดนี้น่าสนใจเนื่องจากมีต้นทุนต่ำและสามารถต้านทานการกัดกร่อนได้ดี [2]

ในช่วงเวลากว่า 20 ปีที่ผ่านมา ได้มีการพัฒนาทางด้านวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยีในการชุบเคลือบด้วยโลหะผสมดีบุก-ทองแดงเกิดขึ้น โดยมีการศึกษาการเคลือบทั้งในด้านของโครงสร้างนาโน การควบคุมโครงสร้างทางสัณฐานวิทยา และองค์ประกอบทางเคมีของพื้นผิวชั้นเคลือบ เทคโนโลยีการเคลือบได้รับการพัฒนาจากการใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดใหม่ การใส่สารเติมแต่ง รวมถึงการเคลือบโดยใช้กระแสแบบช่วง (Pulse plating) และมีการประยุกต์ใช้การชุบเคลือบดีบุก-ทองแดงกับงานที่หลากหลาย เช่น โบราณวัตถุ เครื่องประดับ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ และแบตเตอรี่ลิเธียม นอกจากนี้ยังมีการใช้อย่าง

กว้างขวางในหลายอุตสาหกรรม เช่น ใช้ในการเคลือบตัลปลุกปืนเครื่องยนต์ในอุตสาหกรรมยานยนต์ การเคลือบบรรจุภัณฑ์ในอุตสาหกรรมอาหาร เป็นต้น [3]

ในอดีตการชุบเคลือบด้วยไฟฟ้าของโลหะผสมดีบุก-ทองแดงจะใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีส่วนผสมของไซยาไนด์ซึ่งมีความเป็นพิษสูง และเป็นอันตรายต่อระบบนิเวศ เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาดังกล่าวจึงมีการศึกษาสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีสมบัติเป็นกรด โดยสามารถใช้กรดซัลฟิวริก กรดมีเทนซัลโฟนิก โบรอนฟลูออไรด์ โพโรฟอสเฟต และกรดออกซาลิกแทนไซยาไนด์ได้ [4] โดยกรดมีเทนซัลโฟนิกเป็นกรดอินทรีย์ มีฤทธิ์กัดกร่อนต่ำ และสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ แต่มีราคาที่สูงเมื่อเทียบกับกรดซัลฟิวริก [5] ซึ่งโครงสร้าง และสมบัติของพื้นผิวชั้นเคลือบขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ตลอดจนอุณหภูมิที่ใช้ในการเคลือบ [6]

การเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้ากระแสแบบช่วงได้กลายเป็นเครื่องมือที่สำคัญสำหรับหลาย ๆ อุตสาหกรรม การเคลือบผิว การใช้กระแสแบบช่วงมีผลต่อองค์ประกอบทางเคมี โครงสร้างทางสัณฐานวิทยา และสมบัติของพื้นผิวชั้นเคลือบ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อเคลือบด้วยโลหะผสม [7]

การเคลือบด้วยไฟฟ้ากระแสตรงมักมีปัญหาในเรื่องของหนวดแมว (Whisker) หรือดิ่งเล็ก ๆ ที่ยื่นออกมาจากพื้นผิวชั้นเคลือบ การเคลือบด้วยไฟฟ้ากระแสแบบช่วงอาศัยการจ่ายกระแสไฟฟ้าเป็นช่วงสลับกับการหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้าทำให้ใช้เวลาในการเคลือบนานขึ้น อย่างไรก็ตามวิธีการเคลือบแบบนี้จะทำให้พื้นผิวชั้นเคลือบสม่ำเสมอมากขึ้น [8]

## 2. กระบวนการชุบเคลือบด้วยไฟฟ้า (Electrodeposition)

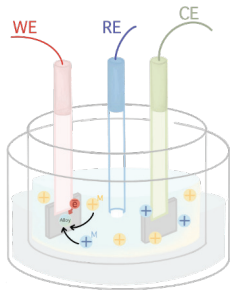
กระบวนการชุบเคลือบด้วยไฟฟ้าเป็นกระบวนการที่ได้รับการยอมรับในการเคลือบผิวโลหะ เพื่อปรับปรุงสมบัติพื้นผิวของวัสดุที่ใช้ในการปฏิบัติงานด้านวิศวกรรม กระบวนการนี้เป็นกระบวนการที่ทำงานในสภาพแวดล้อมของสารละลาย และใช้ร่วมกับกระบวนการชุบด้วยไฟฟ้า

ซึ่งไม่มีข้อจำกัดในด้านของความหนาของพื้นผิวชั้นเคลือบ และสามารถใช้ได้กับโลหะ และโลหะผสมหลากหลายชนิดนอกจากนี้ยังมีความยืดหยุ่นอย่างมากสำหรับการใช้งาน [6]

ในกระบวนการชุบเคลือบด้วยไฟฟ้า (Electrodeposition) ต้องใช้ขั้วไฟฟ้า 3 ขั้วคือ

1. ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode: WE) เป็นขั้วไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาของสารที่ต้องการจะเคลือบ
2. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode: RE) เป็นขั้วไฟฟ้ามาตรฐานที่มีความต่างศักย์คงที่และมีหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้เป็นค่าอ้างอิงซึ่งทำให้รู้ความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าทำงาน
3. ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode: CE) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ทำให้ระบบครบวงจร ซึ่งวัสดุที่นิยมใช้มากที่สุด คือลวดแพลทินัม

ขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 ขั้วนี้จะอยู่ในตำแหน่งที่ใกล้กันแต่ไม่เชื่อมต่อกัน ซึ่งจะอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ [9] โดยสารละลายต้องยอมให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านได้หรือนำไฟฟ้า โดยวงจรจะสมบูรณ์ได้ต้องประกอบด้วยขั้วบวก (Anode) และขั้วลบ (Cathode) ดังภาพที่ 1 โดยขั้วบวกมักจะทำจากโลหะเมื่อได้รับศักย์ไฟฟ้า ประจุบวกในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะเคลื่อนไปหาขั้วลบ ซึ่งจะถูกรีดิวซ์ และเปลี่ยนเป็นอะตอมโลหะเคลือบบนพื้นผิวของขั้วลบ ซึ่งคือช่วงของปฏิกิริยารีดักชัน โดยลักษณะพื้นผิวชั้นเคลือบที่ได้นั้น ขึ้นอยู่กับการจัดวางระหว่างทั้ง 2 ขั้วดังแสดงในภาพที่ 2 [6]



ภาพที่ 1 ระบบการเคลือบด้วยวิธีทางไฟฟ้าโดยทั่วไป [6]

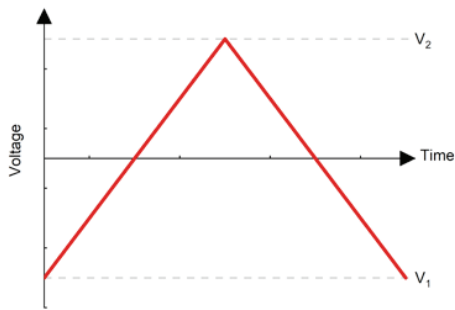


ภาพที่ 2 การเคลือบจากการจัดวางตำแหน่งระหว่างพื้นผิวชิ้นงานหรือขั้วลบ (Cathode) และขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) หรือขั้วบวก (Anode) [6]

### 3. การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry)

เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry) หรือเรียกโดยย่อว่าเทคนิค CV เป็นที่นิยมและมีการใช้อย่างกว้างขวางสำหรับการศึกษาทางเคมีไฟฟ้า เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ทำได้ง่ายและรวดเร็ว ซึ่งเป็นการศึกษาช่วงความต่างศักย์ และกระแสไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน และออกซิเดชันโดยการให้ค่าศักย์ไฟฟ้าเป็นรอบ ซึ่งการให้ค่าศักย์ไฟฟ้าในครั้งแรกนั้นจะมีทิศตรงข้ามกับการให้ค่าศักย์ไฟฟ้าในครั้งแรกหลัง กล่าวคือเป็นการให้ค่าศักย์ไฟฟ้าในครั้งแรกหนึ่งเป็นทิศทางลบ และอีกครั้งหนึ่งเป็นทิศทางบวก

หลักการของเทคนิคนี้คือ การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าโดยใช้เครื่องโพเทนชิโอสแตต เมื่อเริ่มกระบวนการวิเคราะห์ความต่างศักย์ไฟฟ้าจะค่อย ๆ เปลี่ยนไปทางลบมากขึ้น จาก  $V_1$  ไปสู่  $V_2$  ซึ่งเป็นกระบวนการที่ทำให้ไอออนเคลื่อนที่ไปบริเวณขั้วไฟฟ้าทำงาน ซึ่งเป็นช่วงของปฏิกิริยารีดักชัน และปฏิกิริยานี้ส่งผลให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้น เรียกว่ากระแสแคโทด (Cathodic Current) และเมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าจะค่อย ๆ เปลี่ยนไปทางบวกมากขึ้น จาก  $V_2$  ไปสู่  $V_1$  ซึ่งเป็นช่วงของปฏิกิริยาออกซิเดชัน และปฏิกิริยานี้ส่งผลให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้นเช่นกัน เรียกว่า กระแสแอโนด (Anodic Current) ดังภาพที่ 3 [9]



ภาพที่ 3 การเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์  
ในช่วงเวลาต่าง ๆ [9]

#### 4. การศึกษาการเคลือบผิวด้วยวิธีทางไฟฟ้าของ โลหะผสมดีบุก-ทองแดง

จากงานวิจัยของ N. Pewnim และ S. Roy [10] สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในการเคลือบผิวด้วยวิธีทางไฟฟ้าของโลหะผสมดีบุก-ทองแดง มีสารประกอบตามตารางที่ 1

ซึ่งให้ช่วงของศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบโลหะผสมดีบุก-ทองแดง คือช่วง  $-0.45\text{ V}$  ถึง  $-0.47\text{ V}$  ซึ่งเป็นศักย์ไฟฟ้าในช่วงปฏิกิริยารีดักชัน โดยงานวิจัยนี้ใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode: RE) เป็น Saturated calomel electrode (SCE)

ตารางที่ 1 สารประกอบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์  
ดีบุก-ทองแดง [10]

| สารประกอบ                                                         | ปริมาณ                  |
|-------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| Copper (II)sulphate ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) | $4\text{ g L}^{-1}$     |
| Tin (II)sulphate ( $\text{SnSO}_4$ )                              | $33\text{ g L}^{-1}$    |
| Hydroquinone ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ )              | $1\text{ g L}^{-1}$     |
| Methane sulfonic acid ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ )        | $192\text{ g L}^{-1}$   |
| DuPont™ Zonyl® FSN                                                | $30\text{ }\mu\text{L}$ |

ผลการวิจัยพบว่าเมื่อทำการเคลือบที่ศักย์ไฟฟ้า  $-0.41\text{ V}$  มีเพียงทองแดงเท่านั้นที่ถูกเคลือบบนพื้นผิวชิ้นงาน เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้านี้ตรงกับช่วงปฏิกิริยารีดักชันของทองแดงเท่านั้น ซึ่งไม่ใช่ช่วงปฏิกิริยา

รีดักชันของโลหะผสมดีบุก-ทองแดง โดยสามารถหาช่วงปฏิกิริยารีดักชันได้จากการใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry : CV) และเมื่อลดศักย์ไฟฟ้าลงเป็น  $-0.42\text{ V}$ ,  $-0.43\text{ V}$ ,  $-0.44\text{ V}$  จะเห็นว่าสารลดแรงตึงผิวยับยั้งการเคลือบติดของทองแดง และที่ศักย์ไฟฟ้า  $-0.45\text{ V}$  ปรากฏว่าที่ผิวชิ้นเคลือบมีสีเทาซึ่งบ่งบอกว่ามีการเคลือบของดีบุกร่วมด้วย (Co-deposited) เมื่อลดศักย์ไฟฟ้าลงเป็น  $-0.45\text{ V}$  ถึง  $-0.47\text{ V}$  พบว่าการเคลือบมีประสิทธิภาพที่ดี และหากลดศักย์ไฟฟ้าลงเป็น  $-0.48\text{ V}$  ถึง  $-0.50\text{ V}$  จะเห็นได้ว่าพื้นผิวมีความขรุขระอย่างเห็นได้ชัด ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่เหมาะสมอยู่ที่ประมาณ  $-22\text{ mA cm}^{-2}$  และมีปริมาณของโลหะผสมได้มากถึง  $96\text{ wt\% Sn}$  ระยะเวลาการเคลือบ  $600\text{ วินาที}$  ทำให้พื้นผิวชิ้นเคลือบมีความหนาประมาณ  $8\text{ ไมโครเมตร}$  สำหรับการเพิ่มเวลาในการเคลือบเป็น  $1800\text{ วินาที}$  ทำให้ความหนาเพิ่มเป็น  $28\text{ ไมโครเมตร}$  ซึ่งจะนำไปสู่การเคลือบที่ไม่ดี [10]

การเปลี่ยนชนิดของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode: RE) ต้องศึกษาช่วงของปฏิกิริยารีดักชันอีกครั้งก่อนการเคลือบผิวเนื่องจากขั้วไฟฟ้าอ้างอิงแต่ละชนิดมีความต่างศักย์ต่างกัน ดังตารางที่ 2 ซึ่งเป็นค่าความต่างศักย์เมื่อเทียบกับ Standard Hydrogen Electrode (SHE) [11]

ตารางที่ 2 ค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง  
ที่ต่างชนิดกัน เมื่อเทียบกับ Standard  
Hydrogen Electrode (SHE) [11]

| ชนิดของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง | ความต่างศักย์<br>(V vs. SHE) |
|-------------------------|------------------------------|
| Mercury Sulfate         | 0.615                        |
| Copper Sulfate          | 0.318                        |
| Saturated Calomel       | 0.241                        |
| Silver Chloride         | 0.222                        |
| Standard Hydrogen       | 0                            |

จากงานวิจัยของ Y. Sürme, A. A. Gürten, E. Bayol, และ E. Ersoy [12] เป็นการศึกษาผลจากการเปลี่ยนแปลงปริมาณของดีบุกที่มีต่อการเคลือบโดยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในการเคลือบผิวด้วยวิธีทางไฟฟ้าของโลหะผสมดีบุก-ทองแดงนั้นจะถูกปรับเปลี่ยนปริมาณขององค์ประกอบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งจะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน โดยแต่ละส่วนจะมีสารประกอบตามตารางที่ 3

โดยผสมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในส่วนที่ 1 ให้เข้ากันดี และผสมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในส่วนที่ 2 ให้เข้ากันดี จากนั้นจึงนำทั้ง 2 ส่วนมาผสมรวมกัน และปรับ pH ให้มีค่าอยู่ที่ 3.5 โดยเติมกรดออกซาลิก ( $H_2C_2O_4$ ) จากนั้นเคลือบที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส และให้กระแสไฟฟ้าที่ 5 มิลลิแอมแปร์ ต่อ 0.785 ตารางเซนติเมตร

**ตารางที่ 3** ส่วนประกอบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทั้ง 2 ส่วนที่ใช้ในกระบวนการเคลือบของโลหะผสมดีบุก-ทองแดง [12]

| สารละลายส่วนที่ | สารประกอบ                | ปริมาณ (g) |
|-----------------|--------------------------|------------|
| 1               | $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ | 0 - 6.13   |
|                 | $(NH_4)_2C_2O_4$         | 8.50       |
| 2               | $SnCl_2 \cdot 2H_2O$     | 0 - 5.72   |
|                 | $(NH_4)_2C_2O_4$         | 4.25       |
|                 | $H_2C_2O_4$              | 0.35       |
|                 | Brightener               | 0.15       |

การเปลี่ยนแปลงปริมาณของดีบุกส่งผลให้ชิ้นงานที่ถูกชุบเคลือบด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าของโลหะผสมดีบุก-ทองแดง มีพื้นผิวที่เรียบ และมีความแวววาว ความต้านทานการกัดกร่อนสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการเคลือบ โดยการกัดกร่อนขึ้นอยู่กับ

ความเข้มข้นของดีบุก ซึ่งที่ความเข้มข้นของดีบุกสูงสามารถป้องกันการกัดกร่อนได้ดีกว่าที่ความเข้มข้นของดีบุกต่ำ โดยที่ความเข้มข้นของดีบุกที่ 54.5% และ 63.5% จะมีอัตราการกัดกร่อนที่ต่ำที่สุด ซึ่งอัตราการกัดกร่อนแปรผันตรงกับค่าศักย์ไฟฟ้าของการกัดกร่อน และค่าศักย์ไฟฟ้าของการกัดกร่อนที่ค่าความเข้มข้นต่าง ๆ ของดีบุกจะแสดงในตารางที่ 4 [12]

**ตารางที่ 4** ค่าศักย์ไฟฟ้าของการกัดกร่อนที่ได้จากการเคลือบผิวด้วยวิธีทางไฟฟ้าของโลหะผสมดีบุก-ทองแดง ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ กัน บนเหล็กกล้าคาร์บอน [12]

| ชิ้นงาน    | ค่าศักย์ไฟฟ้าของการกัดกร่อน ; $-E_{corr}$ (V) |
|------------|-----------------------------------------------|
| Mild steel | 0.469                                         |
| 25.4% Sn   | 0.487                                         |
| 37.6% Sn   | 0.478                                         |
| 54.5% Sn   | 0.452                                         |
| 63.5% Sn   | 0.427                                         |
| 100% Sn    | 0.451                                         |
| 100% Cu    | 0.460                                         |

การเคลือบชิ้นงานด้วยวิธีทางไฟฟ้าด้วยนิเกิลหรือโลหะผสมของนิเกิลนั้นมีความเป็นพิษต่อมนุษย์ โดยเมื่อสัมผัสโดนผิวหนังจะทำให้มีอาการแพ้ ทั้งยังเป็นสารก่อมะเร็งเมื่อสูดดม จึงมีการควบคุมการใช้สารประกอบของนิเกิลอย่างเคร่งครัด ด้วยสาเหตุดังกล่าวจึงใช้โลหะผสมดีบุก-ทองแดงเพื่อทดแทนโดยส่วนประกอบของสารละลาย อิเล็กโทรไลต์ดีบุก-ทองแดง แสดงดังตารางที่ 5 โดยในกระบวนการเคลือบจะใช้สารละลาย อิเล็กโทรไลต์ที่มีค่า pH น้อยกว่า 1.0 และเคลือบที่อุณหภูมิห้อง [13]



**ตารางที่ 5** ส่วนประกอบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของโลหะผสมดีบุก-ทองแดง ที่ปราศจากไซยาไนด์ [13]

| สารประกอบ                                                                        | ปริมาณ (g L <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Copper sulfate (CuSO <sub>4</sub> )                                              | 24.9                        |
| Stannous sulfate (SnSO <sub>4</sub> )                                            | 18.9                        |
| Sulfuric acid (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )                                  | 147.2                       |
| EDTP (C <sub>14</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )            | 60                          |
| TEA (C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> )                            | 10                          |
| Ethylenediamine (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) | 0.003                       |
| Potassium tetrathionate (K <sub>2</sub> S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> )          | 0.002                       |

เมื่อศึกษาสารละลายโลหะผสมดีบุก-ทองแดงเพื่อหาช่วงปฏิกิริยารีดักชัน พบว่าเส้นกราฟในช่วงศักย์ไฟฟ้าปฏิกิริยารีดักชันของดีบุก และช่วงศักย์ไฟฟ้าปฏิกิริยารีดักชันของทองแดง มีระยะห่างค่อนข้างกว้าง ส่งผลให้การเคลือบไม่มีประสิทธิภาพ ดังนั้นจึงมีการศึกษาผลกระทบของสารเติมแต่งที่มีต่อการเคลือบด้วยวิธีทางไฟฟ้าของโลหะผสม ดีบุก-ทองแดง ได้แก่ อีดีทีพี (C<sub>14</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ไตรเอทานอลา (TEA : C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>) เอทิลีนไดอะมิน (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) และโพแทสเซียมเตตระไทโอเนต (K<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub>) ซึ่งผลจากการเติมสารเติมแต่งทำให้ศักย์ไฟฟ้าปฏิกิริยารีดักชันของดีบุก และปฏิกิริยารีดักชันของทองแดง มีระยะห่างน้อยลง เนื่องจากช่วงศักย์ไฟฟ้าของทองแดงเลื่อนไปทางลบมากขึ้น ส่งผลให้การเคลือบมีประสิทธิภาพที่ดียิ่งขึ้น [13]

การเคลือบด้วยวิธีทางไฟฟ้านั้นมีความจำเป็นที่จะต้องมีการเติมแต่งเป็นส่วนประกอบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เนื่องจากเป็นตัวช่วยปรับปรุงสมบัติทางกายภาพและคุณภาพของการเคลือบให้มากยิ่งขึ้น ซึ่งใช้ปริมาณเพียงเล็กน้อย

การศึกษาผลกระทบของไกลซีน (Glycine) ที่มีต่อการเคลือบด้วยวิธีทางไฟฟ้าของโลหะผสมดีบุก-ทองแดง มีส่วนประกอบดัง ตารางที่ 6 โดยใช้ค่า pH ในช่วง 1.02-1.08 และเคลือบที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส [14]

**ตารางที่ 6** ส่วนประกอบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในงานวิจัยโดยเคลือบด้วยโลหะผสมดีบุก-ทองแดง [14]

| สารประกอบ                                                 | ปริมาณ     |
|-----------------------------------------------------------|------------|
| Sulfuric acid (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )           | 0.6 mol/L  |
| Sodium sulfate (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )         | 0.5 mol/L  |
| Copper(II) sulfate (CuSO <sub>4</sub> •5H <sub>2</sub> O) | 0.04 mol/L |
| Tin(II) sulfate (SnSO <sub>4</sub> )                      | 0.04 mol/L |
| Glycine                                                   | 1 g/L      |

จากผลของงานวิจัยพบว่า

1. การเคลือบโดยการเติมไกลซีนจะทำให้ไม่พบปัญหาขนแมว (Whiskers) ของดีบุก ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างเป็นเดนไดรต์ (Dendrite)
2. การเคลือบด้วยโลหะผสมของดีบุก-ทองแดง จะทำให้ชั้นเคลือบมีเกรนขนาดใหญ่ ส่งผลให้มีผิวขรุขระ ดังนั้นการเติมไกลซีน 1 g/L ลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะทำให้ชั้นเคลือบมีเกรนเล็กลง ส่งผลให้ชั้นงานมีผิวที่เรียบมากขึ้น
3. การเติมสารเติมแต่งไกลซีนลงในสารละลายจะทำให้ชั้นเคลือบมีความเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous) มากขึ้นเมื่อเทียบกับสารละลายที่ไม่เติมสารเติมแต่งไกลซีน
4. เมื่อตรวจสอบชั้นเคลือบด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD) พบว่าชั้นเคลือบของชั้นงานที่เคลือบโดยไม่เติมไกลซีนนั้นไม่ได้ถูกเคลือบด้วยโลหะผสม แต่เมื่อเติมไกลซีนพบว่าชั้นงานถูกเคลือบด้วยสารประกอบดีบุก-ทองแดง (Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>)

ผลจากการตรวจสอบชั้นเคลือบพบว่าสารละลายที่เติมสารเติมแต่งไกลซีนทำให้มีกระจายตัวของชั้นเคลือบที่ดี มีความสม่ำเสมอและครอบคลุมผิวหน้าของชั้นงาน [14]

การเคลือบผิวด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีสมบัติเป็นกรด มักพบปัญหาพื้นผิวชั้นเคลือบมีรูพรุน ผิวขรุขระ มีโครงสร้างแบบเดนไดรติก และมีปัญหาขนแมว หากไม่เติมสารเติมแต่งลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังนั้นจึงมีการศึกษาโพลีเอทิลีนไกลคอล (PEG) ไทโอยูเรีย (Thiourea) และไตรตันเอ็กซ์ (Triton X-100) ที่ส่งผลกระทบต่อ การเปลี่ยนแปลงลักษณะพื้นฐานวิทยา และสมบัติทางโครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวชั้นเคลือบจากการเคลือบไฟฟ้าด้วยกระแสแบบช่วง โดยการใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ทั้งหมด 6 ชนิดในกระบวนการเคลือบ ซึ่งได้แก่ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ A ที่ไม่ใส่สารเติมแต่ง สารละลายอิเล็กโทรไลต์ B C และ D ที่มีสารเติมแต่งอย่างละ 1 ชนิด สารละลายอิเล็กโทรไลต์ B+C ที่มีสารเติมแต่ง 2 ชนิด และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ B+C+D ที่มีสารเติมแต่ง 3 ชนิด ซึ่งแสดงดังตารางที่ 7 [15]

**ตารางที่ 7** ส่วนประกอบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในการเคลือบด้วยไฟฟ้าของโลหะดีบุก [15]

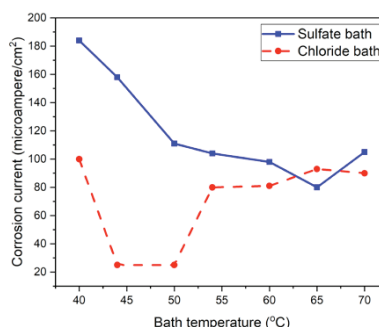
| สารละลาย | สารประกอบ        | ปริมาณ  |
|----------|------------------|---------|
| A        | Stannous sulfate | 30 g/L  |
|          | Sulfuric acid    | 200 g/L |
| B        | Stannous sulfate | 30 g/L  |
|          | Sulfuric acid    | 200 g/L |
|          | PEG              | 1 M     |
| C        | Stannous sulfate | 30 g/L  |
|          | Sulfuric acid    | 200 g/L |
|          | Thiourea         | 0.5 M   |
| D        | Stannous sulfate | 30 g/L  |
|          | Sulfuric acid    | 200 g/L |
|          | Triton X-100     | 0.1 M   |
| B+C      | Stannous sulfate | 30 g/L  |
|          | Sulfuric acid    | 200 g/L |
|          | PEG              | 1 M     |
|          | Thiourea         | 0.5 M   |
| B+C+D    | Stannous sulfate | 30 g/L  |
|          | Sulfuric acid    | 200 g/L |
|          | PEG              | 1 M     |
|          | Thiourea         | 0.5 M   |
|          | Triton X-100     | 0.1 M   |

จากการวิจัยพบว่าการเคลือบผิวด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ A (ไม่มีสารเติมแต่ง) ส่งผลให้ชิ้นงานมีการเคลือบติดที่ต่ำ เกิดแก๊สไฮโดรเจนมากในขณะเคลือบพื้นผิวของชิ้นเคลือบขรุขระมาก และมีสีดำ ในขณะที่การเคลือบผิวด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ B (มีสารเติมแต่งโพลีเอทิลีนไกลคอล : PEG) สามารถยับยั้งการเกิดโครงสร้างเดนไดรติกได้ ชิ้นงานมีการเคลือบติดที่สูงขึ้น อีกทั้งยังทำให้เกรนของพื้นผิวชั้นเคลือบมีขนาดเล็กลงและใกล้เคียงกัน ซึ่งส่งผลให้พื้นผิวชั้นเคลือบเรียบมากยิ่งขึ้นและมีสีเทา การเคลือบผิวด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ C (มีสารเติมแต่งชนิดไทโอยูเรีย: Thiourea) มีลักษณะที่โดดเด่นคือทำให้เกรนของพื้นผิวชั้นเคลือบมีขนาดเล็กลงได้มากกว่าสารเติมแต่งชนิดอื่น พื้นผิวของชิ้นเคลือบมีสีเทาสว่าง การเคลือบผิวด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ D (มีสารเติมแต่งไตรตันเอ็กซ์ Triton X-100) สามารถทำให้เกรนของพื้นผิวชั้นเคลือบเล็กลงได้เล็กน้อยทำให้มีพื้นผิวที่ค่อนข้างเรียบ มีลักษณะที่โดดเด่นคือการทำพื้นผิวของชิ้นเคลือบมีสีที่สว่างและมันวาวมากขึ้น การใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ B+C (มีสารเติมแต่งโพลีเอทิลีนไกลคอลและไทโอยูเรีย) ทำให้เกรนของพื้นผิวชั้นเคลือบเล็กลง มีลักษณะเป็นเม็ดเล็ก ๆ เนื่องจากโพลีเอทิลีนไกลคอล และไทโอยูเรียเข้ากันได้ไม่ดี พื้นผิวของชิ้นเคลือบมีสีเทาและการเคลือบผิวด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ B+C+D (ที่มีสารเติมแต่งโพลีเอทิลีนไกลคอล ไทโอยูเรีย และไตรตันเอ็กซ์) สามารถยับยั้งการเกิดแก๊สไฮโดรเจนในระหว่างกระบวนการเคลือบและยับยั้งการเกิดปัญหาขนแมวได้ พื้นผิวของชิ้นเคลือบมีสีเงินสว่าง มีความขรุขระน้อยมาก เกรนมีขนาดใกล้เคียงกันมากที่สุด ในขณะที่สารเติมแต่งโพลีเอทิลีนไกลคอลและไทโอยูเรีย ช่วยให้เกรนมีขนาดเล็กลง สารเติมแต่งชนิดไตรตันเอ็กซ์ช่วยให้โพลีเอทิลีนไกลคอล และไทโอยูเรียเข้ากันได้ดี และมีพื้นผิวชั้นเคลือบที่เรียบมากขึ้น

ดังนั้นการเติมสารเติมแต่งลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วยให้ชิ้นงานมีการเคลือบติดที่ดีขึ้น มีพื้นผิวชั้นเคลือบที่เรียบขึ้น มันวาวขึ้น และมีเกรนที่ละเอียดขึ้น [15]

## 5. ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเคลือบผิวด้วยวิธีทางไฟฟ้า

อุณหภูมิที่เปลี่ยนไปจะส่งผลต่ออัตราการเคลือบเนื่องจากการแพร่ (Diffusion) ของไอออนโลหะจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไปยังชิ้นงาน หรือขั้วไฟฟ้าทำงาน โดยการแพร่จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิมากขึ้น โดยปกติแล้วเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น  $1^{\circ}\text{C}$  อัตราการเคลือบจะเพิ่มขึ้น 10% และอัตราการถ่ายเทมวล (Mass transport) จะเพิ่มขึ้น 2% [16] แต่การเคลือบที่อุณหภูมิสูง จะเกิดแก๊สไฮโดรเจนที่ผิวชิ้นงาน (Hydrogen-evolution) ทำให้ประสิทธิภาพในการเคลือบต่ำลง ส่วนการเคลือบที่อุณหภูมิต่ำทำให้เกิดรูพรุน และมีความเรียบของพื้นผิวลดลงเนื่องจากอัตราการเคลือบต่ำ [17] ทั้งนี้อุณหภูมิในการเคลือบสามารถส่งผลต่ออัตราการกัดกร่อนทั้งทำให้เพิ่มขึ้นหรือลดลง ขึ้นอยู่กับชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ ในกระบวนการเคลือบผิวด้วย และอัตราการกัดกร่อนนอกจากแปรผันตรงกับศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแล้วยังแปรผันตรงกับกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนด้วย โดยภาพที่ 4 จะแสดงให้เห็นว่าที่ช่วงแรกในสารละลายคลอไรด์อิเล็กโทรไลต์ การกัดกร่อนเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเคลือบสูงขึ้น แต่สารละลายซัลเฟตอิเล็กโทรไลต์มีอัตราการกัดกร่อนลดลง เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเคลือบเพิ่มขึ้น และที่อุณหภูมิมากกว่า  $50^{\circ}\text{C}$  พบว่าทั้งสองประเภทของสารละลาย อิเล็กโทรไลต์มีอัตราการกัดกร่อนไม่สอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ [18]



ภาพที่ 4 ค่าของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ สำหรับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 2 ชนิด (ซัลเฟตเติมอะลูมินาและคลอไรด์เติมอะลูมินา) [18]

ดังนั้นควรจัดเก็บสารละลายอิเล็กโทรไลต์หลังจากการเตรียมที่อุณหภูมิไม่เกิน  $60^{\circ}\text{C}$  และควรใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ในกระบวนการเคลือบที่อุณหภูมิไม่เกิน  $60^{\circ}\text{C}$  เช่นกัน [6] เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจน เป็นเหตุให้เกิดแรงตักค้างภายใน ทำให้เกิดรอยแตกร้าวขึ้นซึ่งนำไปสู่กระบวนการออกซิเดชัน หรือการกัดกร่อนในที่สุด [17]

## 6. การเคลือบด้วยไฟฟ้ากระแสแบบช่วง

เมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างการเคลือบด้วยไฟฟ้ากระแสตรง และกระแสแบบช่วงแล้วพบว่าการเคลือบด้วยกระแสไฟฟ้าแบบช่วงมีข้อได้เปรียบมากกว่าการเคลือบด้วยไฟฟ้ากระแสตรงในหลาย ๆ ด้าน ได้แก่

- ความยืดหยุ่นของการเคลือบด้วยไฟฟ้า

กระบวนการเคลือบด้วยกระแสไฟฟ้าแบบช่วงมีความยืดหยุ่นมากกว่า โดยสามารถปรับค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ได้ เช่น ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการเคลือบ วัฏจักรการทำงาน (Duty cycle) เวลาสำหรับการจ่ายกระแสไฟฟ้า รวมถึงเวลาสำหรับการหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้าอีกด้วย [19]

- การปรับปรุงสมบัติของพื้นผิวชั้นเคลือบ

การเคลือบด้วยกระแสไฟฟ้าแบบช่วงทำให้ชั้นเคลือบมีสมบัติการต้านทานรอยขนแมว (Whisker resistance) ได้ดีขึ้น [20] รวมถึงทำให้การยึดติด



(Adhesion strength) ระหว่างพื้นผิวชั้นเคลือบ และ ชิ้นงานดีขึ้น [19] นอกจากนี้การเคลือบด้วยกระแสไฟฟ้าแบบช่วงสามารถควบคุมองค์ประกอบทางเคมีในการเคลือบ ลักษณะของพื้นผิวชั้นเคลือบ ขนาด และทิศทางในการจัดเรียงตัวของเกรนได้ [7]

- การควบคุมขนาดของเกรน

กระบวนการเคลือบด้วยไฟฟ้ากระแสแบบช่วงนั้นจะควบคุมขนาดของเกรนโดยกระบวนการจัดเรียงนิวเคลียสใหม่ (Re-nucleation) ทำให้เกรนมีขนาดเล็กลง ส่งผลให้ความแข็งแรงของพื้นผิวชั้นเคลือบเพิ่มมากขึ้น อีกทั้งสามารถลดข้อบกพร่องของพื้นผิวชั้นเคลือบ [21]

- การเพิ่มสมบัติทางกล

กระบวนการเคลือบด้วยไฟฟ้ากระแสแบบช่วงนั้นช่วยปรับปรุงสมบัติทางกล เช่น ความเหนียว (Ductility) และความเค้นแรงดึง (Tensile strength) อีกทั้งความเรียบ และความสม่ำเสมอของพื้นผิวชั้นเคลือบที่สูงขึ้น [21]

## 7. สรุป

การเคลือบผิวชิ้นงานด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าของโลหะผสมดีบุก-ทองแดง สามารถเพิ่มสมบัติในการต้านทานการกัดกร่อนให้แก่วัสดุได้ เนื่องจากดีบุกมีสมบัติที่ทนต่อการกัดกร่อนได้ดี และทำให้ผิวสำเร็จเงางาม ทั้งนี้สมบัติที่ดีของวัสดุที่เคลือบนั้น นอกจากจะขึ้นอยู่กับชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์แล้วยังขึ้นกับปัจจัยอื่น ๆ ที่ใช้ในกระบวนการเคลือบด้วย ดังนี้

1. ความเข้มข้นของดีบุกในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เพิ่มขึ้น จะสามารถต้านทานการกัดกร่อนได้ดีขึ้น

2. ความต่างศักย์ที่ใช้ควรอยู่ในช่วงที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบ นั่นคือ ช่วงที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันซึ่งหาได้จากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry)

3. การเติมสารเติมแต่งลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ทำให้ผิวสำเร็จดีขึ้น

4. อุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ ควร มีค่าไม่เกิน 60 °C เนื่องจากทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนเป็นเหตุให้เกิดแรงตึงภายใน ทำให้เกิดรอยแตกร้าวขึ้นซึ่งนำไปสู่กระบวนการออกซิเดชัน หรือการกัดกร่อนในที่สุด

5. เนื่องจากข้อบกพร่องต่าง ๆ เช่น รอยแตกร้าว ความไม่สม่ำเสมอของพื้นผิวชั้นเคลือบ ล้วนส่งผลให้อัตราการกัดกร่อนเพิ่มมากขึ้น ดังนั้นการเคลือบด้วยไฟฟ้ากระแสแบบช่วงสามารถช่วยลดข้อบกพร่องต่าง ๆ ได้ตามที่ได้กล่าวไปข้างต้น ดังนั้นการเคลือบด้วยไฟฟ้ากระแสแบบช่วงจึงสามารถช่วยลดอัตราการกัดกร่อนได้

## 8. ข้อเสนอแนะ

เพื่อปรับปรุงสมบัติของพื้นผิวชั้นเคลือบโดยกระบวนการทางไฟฟ้า ควรศึกษาระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์โดยการเพิ่มธาตุโลหะบางชนิดที่มีสมบัติตามที่ต้องการ เช่น โครเมียม เพื่อเพิ่มการต้านทานการกัดกร่อน เป็นต้น

## 9. เอกสารอ้างอิง

[1] กิตติพันธุ์ บางยี่ขัน (2551). ดีบุก. In: Metal and the development of the country. กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่. Available via. <http://www.dpim.go.th/articles/article?catid=125&articleid=3269>.

[2] Bonfiglioli Industrial (2001). Tin and Tin Alloys. In: Total Material Article. Available via. <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=ktn&LN=TH&NM=26>.

[3] Walsh F C, and C T J Low (2016). A review of developments in the electrodeposition of tin-copper alloys. Surface & Coatings Technolog.

[4] Kasach A A, and et al (2018). Effect of Sonochemical Treatment Modes on the Electrodeposition of Cu-Sn Alloy from Oxalic Acid Electrolyte. Applied Electrochemistry and Metal Corrosion Protection.

- [5] Walsh F C (2015). A review of developments in the electrodeposition of tin. *Surface & Coatings Technology*.
- [6] Grainger S, and Blunt J, Eds. (1998). *Electrodeposited coatings. Metals and Surface engineering*.
- [7] Wu L, J E Graves, and A J Cobley (2018). Mechanism for the development of Sn-Cu alloy coatings produced by pulsed current electrodeposition. *Mater. Lett.*
- [8] Mali, Sae-ung (2001). A study of factors affecting plating thickness in electroplating process. Master's thesis, Faculty of Engineering, Department of Industrial Engineering, Chulalongkorn University, Thailand.
- [9] ศูนย์พัฒนาและวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ MTEC (2017). การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าโดยวิธีไซคลิกโวลแทมเมตรี.
- [10] Pewnim N, and S Roy (2013). Electrodeposition of tin-rich Cu-Sn alloys from a methane sulfonic acid electrolyte. *Electrochimica Acta*.
- [11] Perez N (2004). *Electrochemistry and Corrosion Science*. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic.
- [12] Sürme Y, and et al (2009). Systematic corrosion investigation of various Cu-Sn alloys electrodeposited on mild steel in acidic solution: Dependence of alloy composition. *Journal of Alloys and Compounds*.
- [13] Jung M, G Lee, and J Choi (2017). Electrochemical plating of Cu-Sn alloy in non-cyanide solution to substitute for Ni undercoating layer. *Electrochimica Acta*.
- [14] Meudre C, and et al (2015). Elaboration of copper-tin alloys coatings: Effect of glycine. *Journal of Materials and Environmental Science*.
- [15] Sharma A, and et al (2014). Effect of various additives on morphological and structural characteristics of pulse electrodeposited tin coatings from stannous sulfate electrolyte. *Applied Surface Science*.
- [16] Gamburg Y D, and G Zangari (2011). *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. New York: Springer New York.
- [17] Beheshti M, and et al (2018). Influence of deposition temperature on the corrosion resistance of electrodeposited zinc-nickel alloy coatings. *Materialwiss. Werkstofftech.*
- [18] Hamada A, and et al (2016). Characterization and resistance to corrosion of coated parts made of steel *Journal of Engineering and Applied Sciences*.
- [19] Kartal M, and et al (2015). Pulse electrocodeposition of Ni/MWCNT nanocomposite coatings. *Surface Engineering*.
- [20] Sharma A, and et al (2012). Influence of current density on microstructure of pulse electrodeposited tin coatings. *Materials Characterization*.
- [21] Dela Pena E M, and S Roy (2018). Electrodeposited copper using direct and pulse currents from electrolytes containing low concentration of additives. *Surface and Coatings Technology*.