

อิทธิพลของค่า pH และประเภทของวัสดุรองรับที่ส่งผลต่อการสะสมทางไฟฟ้าแบบร่วมของอนุภาคไทเทเนียมบน เนื้อพื้นนิกเกิล

Effect of pH and substrate materials on the Co-electrodeposition of Titanium particles on Nickel base

นายธนิศร์ มีนูปผา และ นายจตุพล โอภาไพบูลย์

อ.ดร.ราชธีร์ เตชไพศาลเจริญกิจ

ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

โทร. 0-2942-8555 ต่อ 2116 โทรสาร 0-2955-1811 E-mail: fengrct@ku.ac.th

บทคัดย่อ

กระบวนการสะสมทางไฟฟ้าแบบร่วม เป็นกระบวนการที่พัฒนาจากกระบวนการสะสมทางไฟฟ้าโดยเติมอนุภาคของแข็งลงในสารละลายไอออนของโลหะ เพื่อใช้ในการเคลือบผิวหรือผลิตวัสดุประกอบสำหรับโลหะผสมนิกเกิลไทเทเนียมเป็นโลหะผสมที่มีสมบัติเชิงจลจลรูปร่างและสมบัติสภาพยืดหยุ่นยิ่งยวด ซึ่งนำมาใช้ประโยชน์ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ขนาดเล็กและอุปกรณ์ทางการแพทย์ ดังนั้นคณะผู้จัดทำจึงศึกษาปัจจัยที่เกี่ยวกับกระบวนการสะสมทางไฟฟ้าแบบร่วม เพื่อผลิตแผ่นวัสดุประกอบของนิกเกิลกับอนุภาคไทเทเนียม โดยศึกษาเกี่ยวกับอิทธิพลของค่า pH ของสารละลายที่ต่างกัน โดยใช้วัสดุรองรับ 2 ประเภท คือ ทองแดง และกระจกนำไฟฟ้า และศึกษาลักษณะของชิ้นงานของวัสดุประกอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเครื่องวัดการเคลื่อนที่ของรังสีเอ็กซ์ พบว่าค่า pH ของสารละลายที่ลดลงส่งผลให้ความหนาของชิ้นงานลดลง และประสิทธิภาพของฟาราเดย์ลดลงจากการคำนวณทางทฤษฎี และโครงสร้างอะตอมของวัสดุรองรับส่งผลให้โครงสร้างผลึกของนิกเกิลไทเทเนียมที่ได้จากการสะสมทางไฟฟ้ามีทิศทางในการโคที่ต่างกัน

คำสำคัญ: กระบวนการสะสมทางไฟฟ้าแบบร่วม โลหะกลุ่มนิกเกิล วัสดุประกอบ วัสดุรองรับ ประสิทธิภาพของฟาราเดย์

Abstract

Co-electrodeposition is an electrochemical process during which solid particles are added into a metal ion solution. It is used for coating or producing composite materials. Ni-Ti alloys have shape

memory effect and superelastic property. They could be used for microelectronic part and medical tools. In this research, the co-electrodeposition process were used and studied for fabricating Ni-Ti composite films by investigating the effect of pH on two types of substrates, copper and conductive glass. Microstructures and chemical composition of samples were investigated by Scanning Electron Microscope and X-Ray Diffraction. The results show that a reduction in pH of solution results in a reducing in the film thickness and a lower Faradaic efficiency. From XRD results, the crystal structures of the composite deposits were affected by different substrate by exhibiting different crystallographic orientations

Keywords : Co-electrodeposition, Nickel, Composite Material, Substrate Materials, Faradaic efficiency

1. บทนำ

กระบวนการสะสมทางไฟฟ้าแบบร่วมเป็นกระบวนการทางไฟฟ้าเคมีที่พัฒนาจากกระบวนการสะสมทางไฟฟ้าโดยเติมอนุภาคของแข็งลงในสารละลายเพื่อให้เกิดการสะสมไอออนของโลหะจากสารละลายและอนุภาคของแข็ง เป็นกระบวนการในการผลิตชิ้นงานที่มีขนาดเล็กอยู่ในช่วง 5-100 ไมโครเมตร ซึ่งใช้พลังงานในการผลิตต่ำ[1] แต่ให้สมบัติทางกลที่ดีเนื่องจากเกิดโครงสร้างของผลึกขนาดนาโนเมตรกระจายตัวในชิ้นงาน[2] และมีอนุภาคของแข็งช่วยในการปรับปรุงสมบัติต่างๆให้ดีขึ้นเมื่อเทียบกับกระบวนการสะสมทางไฟฟ้าแบบเดิม[3-7] จึงนิยมใช้ในการเคลือบผิวหรือผลิตวัสดุประกอบ แต่เนื่องจากกระบวนการสะสมทางไฟฟ้าเป็นกระบวนการที่มีปัจจัยที่จำเป็นต่อกระบวนการผลิตหลายด้าน เช่น ปัจจัย

ด้านอนุภาค (ขนาด ปริมาณ รูปร่าง ชนิดของอนุภาค ลักษณะองค์ประกอบของพื้นผิว)[5] ปัจจัยด้านสารละลาย (องค์ประกอบ สารเติมแต่ง pH) ปัจจัยด้านกระบวนการ (ความหนาแน่นกระแส ความเร็วในการกวนสาร วัสดุรองพื้น ตำแหน่งของชิ้นงาน) และอื่นๆ จึงมีผู้ทำการศึกษาเพื่อกำหนดเงื่อนไขและตัวแปรต่างๆของกระบวนการสะสมทางไฟฟ้าแบบร่วม เพื่อใช้ในการผลิตชิ้นงานวัสดุประกอบในระบบต่าง โดยงานวิจัยฉบับนี้ศึกษาเกี่ยวกับตัวแปรของกระบวนการสะสมทางไฟฟ้าแบบร่วมในระบบนิกเกิลกับอนุภาคไทเทเนียม

2. ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

โลหะผสมของนิกเกิลและไทเทเนียมมีสมบัติพิเศษ คือสมบัติในการจดจำรูปร่างและสมบัติสภาพยืดหยุ่นยิ่งยวด โดยสมบัติ 2 ชนิดนี้จะเกิดเมื่อโลหะผสมนิกเกิลไทเทเนียมมีอัตราส่วนโดยอะตอมเท่ากับ 50 : 50 และเรียกโลหะผสมชนิดนี้ว่า “ไนตินอล” ซึ่งเป็นที่นิยมในการนำมาผลิตอุปกรณ์ต่างๆ ในด้านอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ ด้านการทหาร ด้านการแพทย์ หรือแม้กระทั่งของใช้ในชีวิตประจำวัน และปัจจุบันมีการพัฒนากระบวนการผลิตเพื่อนำไปใช้ในอุปกรณ์ที่มีขนาดเล็กในทางการแพทย์และวิทยาศาสตร์

สำหรับกลไกที่เกิดขึ้นในกระบวนการสะสมทางไฟฟ้าแบบร่วมได้มีการศึกษาและคิดค้นโมเดลเพื่ออธิบายกลไกโดย Guglielmi หนึ่งในผู้ศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการได้นำเสนอโมเดลซึ่งอธิบายกลไกของกระบวนการสะสมทางไฟฟ้าแบบร่วมแบ่งออกเป็น 2 ชั้น ชั้นแรกเกิดจากแรงดึงดูดอ่อนๆระหว่างอนุภาคกับผิวของขั้วแคโทด ซึ่งเกิดจากแรงดึงดูดของกลุ่มไอออนที่ล้อมรอบอนุภาค ในชั้นที่สองอนุภาคและกลุ่มไอออนเกิดแรงดึงดูดเนื่องจากสนามไฟฟ้าของขั้วแคโทด ซึ่งเป็นชั้นคอนทงไฟฟ้าเคมีทำให้เกิดการสะสมของชั้นโลหะ[10] แต่ Kurozaki ได้กล่าวเสริมว่ากลไกดังกล่าวแบ่งเป็น 3 ชั้น ชั้นแรกอนุภาคเคลื่อนที่ด้วยแรงทางกล ชั้นที่สองด้วยประจุทางไฟฟ้าของอนุภาคที่สูงทำให้อนุภาคถูกดึงดูดเข้าหาผิวของขั้วแคโทด และในชั้นที่สามอนุภาคเกิดการยึดเกาะด้วยแรงคูลอมบ์ (Coulombic force) ทำให้เกิดการสะสมของอนุภาคในเนื้อโลหะ ซึ่งปัจจัยที่ส่งผลต่อการล้อมรอบอนุภาคของไอออนสามารถอธิบายด้วยโมเดล Double Layer ซึ่งกล่าวเกี่ยวกับค่าของประจุที่พื้นผิวของของแข็งที่ล้อมรอบด้วยไอออนในสารละลายโดยวัดความต่างศักย์ที่ชั้นนอกสุดของไอออนที่ล้อมรอบ ซึ่งเรียกว่า “Zeta potential” แบ่งออกเป็นช่วงคือ ช่วง Zeta potential เป็นบวก เมื่อ pH ต่ำกว่าค่า Isoelectric Point: IEP (จุดที่มีค่า Zeta potential เท่ากับศูนย์) และช่วง Zeta potential เป็นลบ เมื่อ pH มีค่ามากกว่าค่า IEP ซึ่งค่า Zeta potential และค่า IEP จะแปรผันตามชนิดของของแข็งชนิดของสารละลาย และ pH ที่เปลี่ยนไป

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาเพื่อหาช่วง pH ที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการสะสมทางไฟฟ้าแบบร่วมในระบบของนิกเกิลกับอนุภาคไทเทเนียม และนอกจากค่า pH ของสารละลายแล้ว วัสดุรองพื้นยังอีกตัวแปรตัวหนึ่งที่มีความสำคัญต่อการผลิตชิ้นงานวัสดุประกอบเพื่อให้สามารถนำไปใช้งานได้ ซึ่งส่วนใหญ่วัสดุรองพื้นมักทำมาจากโลหะซึ่งมีปัญหาในการแยกชิ้นงานออกดังนั้นจึงมีการนำเอาวัสดุรองพื้นประเภทอื่นมาทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในผลิตและใช้ทดแทนวัสดุประเภทโลหะ โดยเลือกใช้วัสดุรองพื้นเดิมเป็นโลหะทองแดงแต่พบปัญหาในการแยกชิ้นงานออกจากทองแดง และใช้วัสดุรองพื้นประเภทที่ 2 เป็นกระจกนำไฟฟ้าที่สามารถลอกแผ่นวัสดุประกอบได้ เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการใช้งานในช่วง pH ต่างๆของสารละลาย เพื่อพัฒนากระบวนการสะสมทางไฟฟ้าแบบร่วมสู่ภาคอุตสาหกรรม

3. วิธีการทดลอง

3.1 การเตรียมชิ้นงาน

ทองแดง : เตรียมทองแดงขนาด 1*2*0.6 มิลลิเมตร บัดกรีด้วยสายไฟ และเทารชิ้นที่บริเวณที่ทำกรบัดกรีเพื่อควบคุมพื้นที่ในการปลูกทำการขัดผิวชิ้นงานอีกด้านจนมีความเงาเหมือนกระจกและทำการกระตุ่นผิวด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 3 โมลาร์เป็นเวลา 5-6 วินาทีก่อนการใช้งาน

กระจกนำไฟฟ้า : เตรียมกระจกนำไฟฟ้าขนาด 1*2.5 เซนติเมตร และยึดเข้ากับสายไฟด้วยกาวนำไฟฟ้า แล้วเคลือบทับด้วยเรซินให้มีพื้นที่ในการปลูกเท่ากับทองแดงและตรวจสอบการนำไฟฟ้า(ต้องทำความสะอาดกระจกไฟฟ้าทุกครั้งก่อนการใช้งานด้วยกระดาษไฟฟ้าขนาด 0.08 แอมแปร์)

3.2 การทดลอง

ผสมสารละลายด้วย โซเดียมอะซิเตท (Sodium Acetate LR: $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 17.5 กรัมต่อลิตร, แอมโมเนียมคลอไรด์ (Ammonium Chloride, NH_4Cl) 10.7 กรัมต่อลิตร, นิกเกิลซัลเฟต (Nickel Sulphate: $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 51 กรัมต่อลิตร และกรดบอริก (Boric acid: H_3BO_3) 8 กรัมต่อลิตรตามลำดับ ลงในน้ำกลั่น 300 ลูกบาศก์เซนติเมตรแล้วทำการปรับค่า pH ของสารละลาย ให้อยู่ในช่วง pH เท่ากับ 1 3.5 และ 5.6 ด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น (conc. H_2SO_4) จากนั้นเติมอนุภาคไทเทเนียม 8 กรัมต่อลิตร ลงในสารละลาย และกวนสารละลายจนกระทั่งเกิดการกระจายตัวนำนิกเกิลลงลงในอ่างน้ำร้อนที่อุณหภูมิ 52 องศา ทำการสะสมทางไฟฟ้าแบบร่วมบนวัสดุรองพื้น โดยใช้ความหนาแน่นไฟฟ้า 0.15 แอมแปร์เมื่อใช้ทองแดง และ 0.18 แอมแปร์เมื่อใช้กระจกนำไฟฟ้า ความเร็วในการกวนสาร 390 รอบต่อนาที โดยใช้เวลา 30 นาที

3.3 การวิเคราะห์ผลการทดลอง

ตัดชิ้นงานตามแนวขวางบริเวณกึ่งกลางชิ้นงาน ทำการขัดผิว บริเวณรอยตัดจนมีความเงาคล้ายกระจก และตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และวิเคราะห์ภาพถ่ายที่ได้ ด้วยโปรแกรม Image Analysis และตรวจสอบองค์ประกอบของชิ้นงานด้วย เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

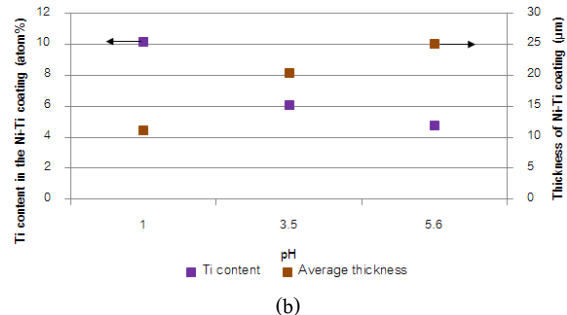
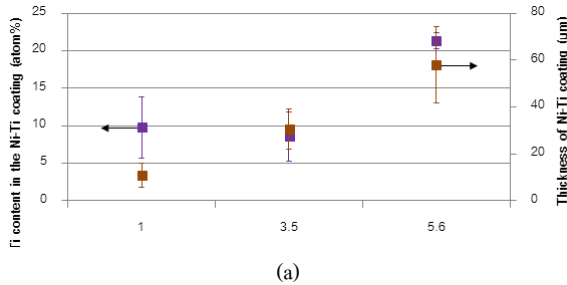
4. ผลการทดลอง

4.1 ผลการวิเคราะห์ความหนาเฉลี่ย

จากรูปที่ 1 พบว่าทั้งบนวัสดุรองพื้นทองแดงและบนวัสดุรองพื้น กระจกนำไฟฟ้าความหนาเฉลี่ยมีแนวโน้มลดลงเมื่อปรับค่า pH ให้ลดลง

4.2 ผลการวิเคราะห์สัดส่วนโดยอะตอมไทเทเนียม

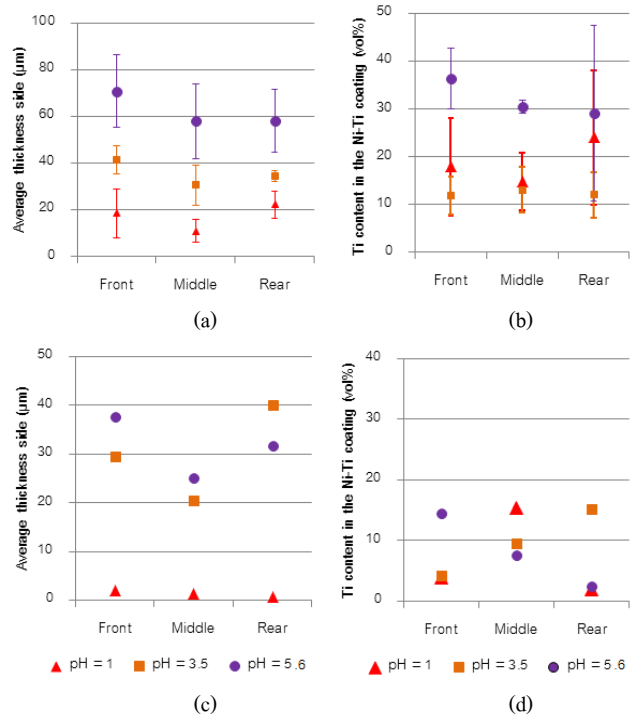
สัดส่วน โดยอะตอมไทเทเนียมบนวัสดุรองพื้นทองแดงที่ pH เท่ากับ 5.6 ได้สัดส่วนสูงสุด 21.4±1 เปอร์เซ็นต์ และมีสัดส่วนต่ำสุดเท่ากับ 8.6±3.2 เปอร์เซ็นต์ เมื่อปรับค่า pH เท่ากับ 3.5 ขณะที่บนวัสดุรองพื้นกระจก นำไฟฟ้าที่ pH เท่ากับ 1 ได้สัดส่วนสูงสุด 10.2 เปอร์เซ็นต์ และมีสัดส่วน ต่ำสุดสัดส่วนเท่ากับ 4.8 เปอร์เซ็นต์ เมื่อปรับค่า pH เท่ากับ 5.6 จากรูปที่ 1



รูปที่ 1 ค่าเฉลี่ยสัดส่วน โดยอะตอมไทเทเนียมและความหนาเฉลี่ยที่ pH ต่างๆ (a) วัสดุรองพื้นทองแดง (b) วัสดุรองพื้นกระจกนำไฟฟ้า

4.3 ผลการวิเคราะห์ความหนาเฉลี่ยในแต่ละด้าน

จากรูปที่ 2 พบว่าความหนาเฉลี่ยในแต่ละด้านทั้งบนวัสดุรองพื้นทองแดงและกระจกนำไฟฟ้าความหนาเฉลี่ยมีแนวโน้มตรงกลางของ ชิ้นงานบางที่สุด เมื่อพิจารณาสัดส่วนโดยปริมาตรของไทเทเนียมพบว่า บน วัสดุรองพื้นทองแดงมีแนวโน้มที่บริเวณขอบมีปริมาตรไทเทเนียมมากกว่า ตรงกลางส่งผลให้ความหนาที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่บนวัสดุรองพื้นกระจกนำ ไฟฟ้ายังไม่พบแนวโน้มที่ชัดเจนเนื่องจากสัดส่วนโดยปริมาตรไทเทเนียม ยังคงกระจาย

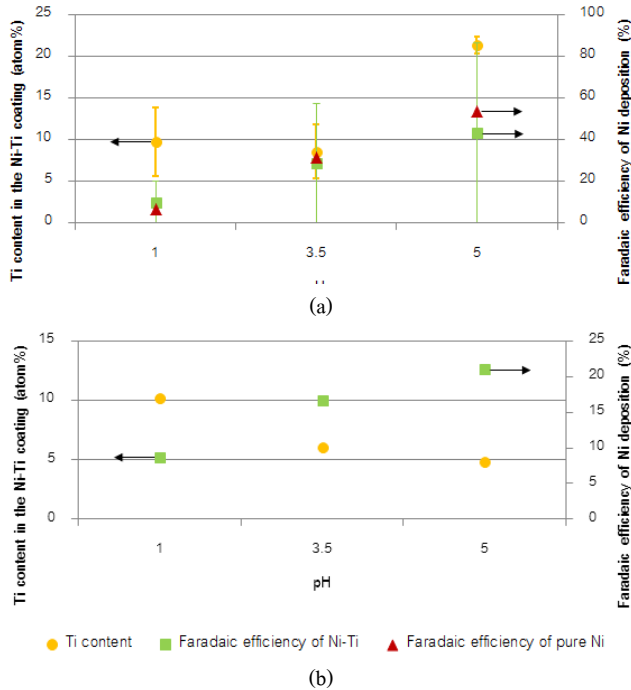


รูปที่ 2 ความหนาเฉลี่ยในแต่ละด้าน (a) วัสดุรองพื้นทองแดง (c) วัสดุรอง พื้นกระจกนำไฟฟ้า และค่าเฉลี่ยสัดส่วน โดยปริมาตรไทเทเนียม ของวัสดุประกอบ (b) วัสดุรองพื้นทองแดง (d) วัสดุรองพื้นกระจก นำไฟฟ้า ที่ pH ต่างๆ

4.4 ผลการวิเคราะห์ Faradaic efficiency

ค่า Faradaic efficiency พิจารณานบนวัสดุรองพื้นทองแดงพบว่า ค่า Faradaic efficiency เมื่อปลูกลูกเกล็ดรูปสี่เหลี่ยมมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปรับ ค่า pH เพิ่มขึ้น ซึ่งวัสดุประกอบมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกันแต่มีค่าต่ำกว่า เนื่องจากมีอนุภาคไทเทเนียมในปฏิกิริยาดัง ในขณะที่ยังคงกระจาย

กระจกนำไฟฟ้ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปรับค่า pH เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน จาก รูปที่ 3



รูปที่ 3 สัดส่วนโดยอะตอมของไทเทเนียมและค่า Faradaic efficiency ของ นิกเกิลที่ pH ต่างๆ (a) วัสดุรองรับทองแดง (b) วัสดุรองรับกระจก นำไฟฟ้า

5. สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองพบว่าประเภทของวัสดุรองรับและค่า pH ของ สารละลายส่งผลต่อการกระจายตัวของอนุภาคไทเทเนียมบนเนื้อพื้นนิกเกิล ดังนี้

1. ค่า pH ของสารละลายเมื่อปรับให้มีค่าต่ำลง เป็นการเพิ่ม ปริมาณไฮโดรเจนไอออนในสารละลาย ส่งผลเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ ไฮโดรเจนบนวัสดุรองรับด้วย ทำให้ได้วัสดุประกอบที่มีความหนาเฉลี่ย ลดลงและค่า Faradaic efficiency ต่ำกว่าที่ทฤษฎี
2. ประเภทของวัสดุรองรับที่แตกต่างกันมีผลต่อวัสดุประกอบที่ ได้ โดยวัสดุรองรับทองแดงมีโครงสร้างผลึกเหมือนกับนิกเกิล ทำให้เอื้อต่อ การเกิดการสะสมทางไฟฟ้าของนิกเกิลสูงกว่าวัสดุรองรับกระจกนำไฟฟ้าที่ มีโครงสร้างผลึกแตกต่างจากนิกเกิล อีกทั้งบริเวณขอบมีความหนาแน่น กระแสที่สูงกว่าบริเวณตรงกลางจึงเกิดการสะสมของอนุภาคไทเทเนียม บริเวณขอบมาก

6. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตบางเขน สำหรับความอนุเคราะห์ ห้องปฏิบัติการ อุปกรณ์และเครื่องมือในการวิเคราะห์ชิ้นงาน

7. เอกสารอ้างอิง

- [1] Kyle, J., Electrochemical Co-deposition of Metal-Nanoparticle Composites for Microsystem Application. In Cutting Edge Nanotechnology. School of Mechanical Engineering, University of Birmingham, pp. 391–412.
- [2] Low, C.T.J., Wills, R.G.A. & Walsh, F.C., 2006. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. Surface and Coatings Technology, 201(1–2), pp.371–383.
- [3] Li, Y. et al., 2008. Effects of peak current density on the mechanical properties of nanocrystalline Ni–Co alloys produced by pulse electrodeposition. Applied Surface Science, 254(21), pp.6865–6869.
- [4] Stankovic, V.D. & Gojo, M., 1996. Electrodeposited composite coatings of copper with inert, semiconductive and conductive particles. Surface and Coatings Technology, 81(2–3), pp.225–232.
- [5] Wang, Y. et al., 1998. Electrodeposition and characterization of Al₂O₃–Cu(Sn), CaF₂–Cu(Sn) and talc–Cu(Sn) electrocomposite coatings. Surface and Coatings Technology, 106(2–3), pp.162–166.
- [6] Wang, S.-C. & Wei, W.-C.J., 2003. Kinetics of electroplating process of nano-sized ceramic particle/Ni composite. Materials Chemistry and Physics, 78(3), pp.574–580.
- [7] Afshar, A., Ghorbani, M. & Mazaheri, M., 2004. Electrodeposition of graphite-bronze composite coatings and study of electroplating characteristics. Surface and Coatings Technology, 187(2–3), pp.293–299.
- [8] Boonyongmaneerat, Y. et al., 2009. Effects of WC addition on structure and hardness of electrodeposited Ni–W. Surface and Coatings Technology, 203(23), pp.3590–3594.
- [9] Robin, Alain, Rosa, J.L. & Silva, M.B., 2010. Electrodeposition and characterization of Cu–Nb composite coatings. Surface and Coatings Technology, 205(7), pp.2152–2159.
- [10] Hovestad & Janssen, 1994. Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix. Journal of Applied Electrochemistry, 25(6), pp.519–527.