



การประเมินการลอกลอนของແລกเกอร์จากกระป๋องอาหารด้วยพารามิเตอร์ทางเคมีไฟฟ้า

พิสิษฐ์ อรรถพิพัฒน์ และ ศิวพร บริพันธ์

นักศึกษา ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

ณรงค์ ผังวิวัฒน์*

รองศาสตราจารย์ ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

นพรัตน์ กาญจนประยูร

นักวิทยาศาสตร์ฝ่ายเทคโนโลยีการกักต้อน สถาบันนวัตกรรมเทคโนโลยีไทย-ฝรั่งเศส มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

* ผู้นิพนธ์ประสานงาน โทรศัพท์ 0-2555-2000 ต่อ 4819 อีเมล: npw@kmutnb.ac.th DOI: 10.14416/j.kmutnb.2015.10.001

รับเมื่อ 22 กรกฎาคม 2558 ตอรับเมื่อ 26 ตุลาคม 2558 เผยแพร่ออนไลน์ 1 มีนาคม 2559

© 2016 King Mongkut's University of Technology North Bangkok. All Rights Reserved.

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้มีจุดประสงค์ที่จะพัฒนาวิธีการประเมินการลอกลอนของແລกเกอร์ที่เคลือบโลหะในอุตสาหกรรมอาหารกระป๋องให้สามารถใช้เวลาในการทดสอบที่รวดเร็วและแม่นยำมากขึ้นโดยจะนำเทคนิค ACET หรือ AC/DC/AC ที่ใช้กันมากในอุตสาหกรรมยานยนต์ซึ่งวิธีการเริ่มจากตรวจสอบด้วยเทคนิค EIS สลับกับการเร่งให้เกิดการลอกลอนด้วยวิธีการจ่ายศักย์ไฟฟ้ากระแสไฟตรงจากนั้นตรวจสอบด้วยเทคนิค EIS อีกครั้งทำเช่นนี้เป็น Cycle ชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบคือชิ้นงานแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่เคลือบด้วยແລกเกอร์โพลีเอสเตอร์/อแกโนซอล (TP) แผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่เคลือบด้วยແລกเกอร์อีพ็อกซีฟีนอลิก (TP) แผ่นเหล็กเคลือบด้วยແລกเกอร์อแกโนซอล (TF) และแผ่นเหล็กเคลือบด้วยແລกเกอร์โพลีเอสเตอร์/อแกโนซอล (TF) สารละลายที่ใช้ในการทดสอบคือ สารละลาย 3.5% w/w โซเดียมคลอไรด์ สารละลาย 1% w/w กรดซिटริก และสารละลาย 0.01% w/w โซเดียมเมตาไบซัลไฟต์ ชิ้นงานทดสอบถูกตรวจสอบด้วยเทคนิค EIS ด้วยระบบสามขั้วอิเล็กโทรด แล้วจึงป้อนศักย์ไฟฟ้ากระแสไฟตรง -6 โวลต์ เป็นเวลา 10 นาที ให้แก่ชิ้นงาน ทำเช่นนี้ 4 รอบ จากนั้นทำการ Fit Curve ของ Nyquist Plot เพื่อหาวงจรไฟฟ้าเทียบเท่า ชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบด้วยเทคนิค ACET ยังถูกตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์และกล้องถ่ายภาพ ลักษณะของกราฟ EIS ทั้ง Nyquist และ Bode Plot ที่ได้สามารถบ่งบอกถึงความต้านทานและค่าความสามารถในการเก็บประจุของชั้นเคลือบແລกเกอร์ ซึ่งถ้าค่าความต้านทานต่ำและค่าความสามารถในการเก็บประจุสูง แสดงถึงสารละลายสามารถแพร่ผ่านชั้นແລกเกอร์ได้แล้ว ในทางกลับกันหากค่าความต้านทานมากและค่าความสามารถในการเก็บประจุน้อย แสดงถึงสารละลายไม่สามารถแพร่ผ่านชั้นແລกเกอร์ได้ เนื่องจากเกิดแก๊สขึ้นบริเวณผิวหน้าของແລกเกอร์ ภาพจากกล้องถ่ายภาพแสดงให้เห็นว่ามีฟองแก๊สเล็ก ๆ และการพองของແລกเกอร์เกิดขึ้น และภาพจากกล้องจุลทรรศน์แสดงให้เห็นรูพรุนเพิ่มมากขึ้นในແລกเกอร์ทุกชนิด ยกเว้นในกรณีของแผ่นเหล็ก และแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่เคลือบด้วยແລกเกอร์โพลีเอสเตอร์อแกโนซอล ซึ่งถือว่ามีคุณภาพทนทานดีที่สุด

คำสำคัญ: อิมพีแดนซ์ แคโทดิกดีลามิเนชัน EIS แล็กเกอร์ การลอกลอน ACET การกักต้อน

การอ้างอิงบทความ: พิสิษฐ์ อรรถพิพัฒน์, ศิวพร บริพันธ์, ณรงค์ ผังวิวัฒน์ และ นพรัตน์ กาญจนประยูร, “การประเมินการลอกลอนของແລกเกอร์จากกระป๋องอาหารด้วยพารามิเตอร์ทางเคมีไฟฟ้า,” วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ, ปีที่ 26, ฉบับที่ 2, หน้า 265–277, พ.ค.-ส.ค. 2559



Evaluation of Delamination of Lacquered Food Can by Electrochemical Parameters

Phisit Akkaphiphat and Siwaporn Boripun

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

Narong Pungwiwat*

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

Noparat Kanjanprayut

Scientist, Department of Corrosion Technology, Thai-French Innovation Institute, King Mongkut's University of Technology North Bangkok, Bangkok, Thailand

* Corresponding Author, Tel. 0-2555-2000 Ext. 4819, E-mail: npw@kmutnb.ac.th DOI: 10.14416/j.kmutnb.2015.10.001

Received 22 July 2015; Accepted 26 October 2015; Published online: 1 March 2016

© 2016 King Mongkut's University of Technology North Bangkok. All Rights Reserved.

Abstract

The objective of the research is to develop the evaluation of delamination of lacquer coating in canned food industry in order to create a faster and more accurate process, by using the ACET or AC/DC/AC technique which is widely used in car industrial sector. The process was started with EIS technique followed by cathodic delamination using direct current potential, and tested by the EIS again. These steps were repeated continually. Specimens used in the test were tin plate steel coated by Polyester/Organosol (TP), tin plate steel coated by Epoxy-Phenolic (TP), tin-free steel coated by Organosol (TF), and tin-free steel coated by Polyester/Organosol (TF). Tested solvents used were 3.5% w/w Sodium chloride, 1% w/w Citric acid, and 0.01% w/w Sodium metabisulfite. The specimens were tested by EIS technique with three-electrode system, and $-6V$ direct current potential for 10 minutes. The process was repeated 4 times. They were then fitted curve of Nyquist plot to obtain the Equivalent circuit. The specimens tested by ACET technique were then examined by mobile phone and Optical microscope, respectively. Nyquist and Bode plot from EIS technique gave resistance and capacitance value of Lacquer coating. Low resistance and high capacitance indicated that the solution was already diffused through the lacquered layer. Alternatively, high resistance and low capacitance meant that the solution could not diffuse through the lacquered layer due to the occurrence of gas on lacquer's surface. Images from the mobile phone showed that there were small bubbles out of lacquer. Images from the optical microscope showed an increase in small pores on surface of all types of lacquer except the tin-free and tin plate steel coated by Polyester/Organosol, which were the most durable.

Keywords: Impedance, Cathodic Delamination, EIS, Lacquer, Delamination, ACET, Corrosion

Please cite this article as: P. Akkaphiphat, S. Boripun, N. Pungwiwat, and N. Kanjanprayut, "Evaluation of delamination of lacquered food can by electrochemical parameters," *The Journal of KMUTNB.*, vol. 26, no. 2, pp. 265–277, May.–Aug. 2016 (in Thai).

1. บทนำ

ในปัจจุบัน อิทธิพลของอาหารกระป๋องได้เข้ามา มีบทบาทสำคัญในชีวิตประจำวันของคนไทยอย่างมาก จึงเกิดการผลิตอาหารกระป๋องเพิ่มขึ้นอย่างมากมา เพื่อสนองความต้องการของตลาด ส่งผลให้อุตสาหกรรมอาหารกระป๋องเป็นอุตสาหกรรมที่มีความสำคัญลำดับต้นๆ ของประเทศไทย และเนื่องจากประเทศไทยเป็นประเทศที่มีความหลากหลายทางด้านอาหารนั้น จึงทำให้มีการผลิต เพื่อส่งออกไปจำหน่ายยังต่างประเทศเพิ่มขึ้น เรื่องของ คุณภาพอาหารนั้นเป็นสิ่งสำคัญอย่างแรกสำหรับผู้ผลิตจะต้อง คำนึงถึง ซึ่งกว่าจะถึงมือของผู้บริโภคนั้น จะต้องผ่าน ขั้นตอนมากมายและอาจจะใช้เวลานาน เพราะฉะนั้นอายุ การเก็บของผลิตภัณฑ์อาหาร (Shelf life) จึงเป็นสิ่งสำคัญ อย่างมาก โดยการเกิดการพอง (Blister) และการลอกชั้น (Delamination) ของผิวเคลือบแล็กเกอร์เป็นอีกหนึ่งสาเหตุ ที่ทำให้อายุการเก็บของผลิตภัณฑ์นั้นสั้นลง

ในอุตสาหกรรมการผลิตอาหารกระป๋อง วัสดุที่นิยมใช้ มีอยู่สองประเภท [1] คือ Tinplate (TP) และ Tin Free Steel (TF) โดยที่วัสดุดังกล่าวจะถูกเคลือบไว้ด้วย ชั้นเคลือบ ที่เป็นสารอินทรีย์ (Organic Coating) ประเภทแล็กเกอร์ [2] (Lacquer) เช่น Epoxy-phenolic, Organosols, และ Polyester เป็นต้น เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาของอาหารที่บรรจุ กับตัวกระป๋อง จึงทำให้อายุการเก็บของผลิตภัณฑ์อาหาร เพิ่มขึ้น แต่อาหารที่ส่วนประกอบต่างกันก็จะมีสภาพ ที่แตกต่างกัน อาหารบางชนิดอาจมีสภาพเป็นกรด มีสภาพ เป็นเกลือ หรือมีสภาพเป็นเบส ซึ่งในแต่ละสภาพนั้น ก็จะทำให้แล็กเกอร์ที่เคลือบไว้เกิดการพองและลอกชั้น ในระยะเวลาที่ต่างกันได้ด้วย

จากที่กล่าวมาข้างต้นการเกิดการพองส่งผลให้อายุ การเก็บของผลิตภัณฑ์สั้นในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยจึงสนใจ เกี่ยวกับการนำเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า มาศึกษาผลของ พารามิเตอร์ต่างๆ ที่ส่งผลต่อการพองของแล็กเกอร์ เพื่อ นำไปปรับแก้ไขกับกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรม กระป๋องให้มีประสิทธิภาพในการเก็บรักษาคุณภาพ ของอาหารยิ่งขึ้นมีการนำเทคนิค AC/DC/AC [3]-[9]

ที่ใช้กันแพร่หลายในอุตสาหกรรมยานยนต์มาใช้ในการ ทดสอบการพองและการลอกชั้นของชั้นเคลือบอินทรีย์ เทคนิคการทดสอบแบบ AC/DC/AC เริ่มจากการใช้ EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) ช่วย ในการตรวจสอบสภาพของผิวเคลือบก่อนและหลังทำ กระบวนการลอกชั้นด้วยการจ่ายศักย์ไฟฟ้าตรง (DC Potential) เพื่อเพิ่มความเสียหายให้แก่ผิวเคลือบจนกว่า สมบัติป้องกันการกัดกร่อนของผิวเคลือบจะสูญเสียไป การเปลี่ยนแปลงของอิมพีแดนซ์ [10] จะเป็นตัวบอกถึง การเสื่อมสลาย (การเกิดรู) ที่ผิวเคลือบและกระบวนการ ลอกกร่อนที่ผิวโลหะกับผิวเคลือบเนื่องจากแก๊สไฮโดรเจน และไฮดรอกซิลไอออนที่เกิดขึ้น การป้อนศักย์ไฟฟ้ากระแส ตรงเป็นรอบๆ เช่นนี้มีชื่อเรียกว่า Accelerated Cyclic Electrochemical Technique หรือ ACET [11]

ในงานวิจัยนี้จึงมีจุดประสงค์เพื่อประเมินการลอกชั้น ของแล็กเกอร์ด้วยพารามิเตอร์ทางการกัดกร่อนเช่น แนวโน้ม ของค่าความต้านทาน และค่าความสามารถในการเก็บ ประจุของตัวชิ้นงาน กับจำนวนรอบในการทำเทคนิค ACET และศึกษาพฤติกรรมของการลอกชั้นของแล็กเกอร์ แต่ละชนิดจากกระป๋องอาหาร ซึ่งบรรจุสารละลายต่างๆ กัน (แทนอาหารประเภทต่างๆ)

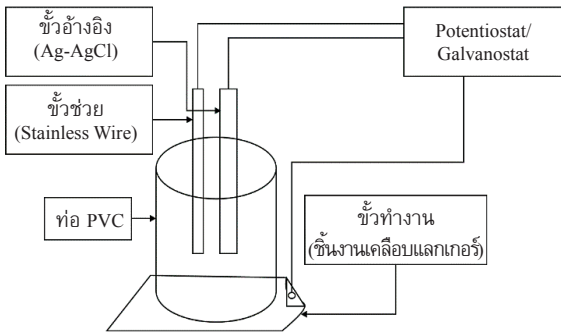
2. วิธีดำเนินงานวิจัย

2.1 ขั้นตอนการตรวจสอบพื้นผิวแล็กเกอร์ก่อนทดสอบ การตรวจสอบพื้นผิวของชิ้นงานด้วยกล้องถ่ายรูป และตรวจสอบสภาพชั้นผิวเคลือบแล็กเกอร์จากกล้องจุลทรรศน์ที่กำลังขยายต่างๆ

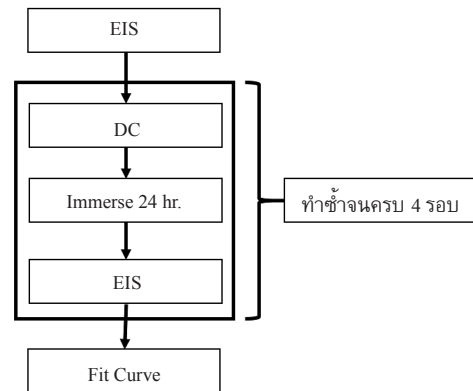
2.2 สารละลาย

เตรียมสารละลายที่ใช้ในงานวิจัยนี้ 3 สารละลายคือ

- 1) สารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5% w/w (แทนอาหารทะเล)
- 2) สารละลายกรดซิตริก 1% w/w (แทนผลไม้ที่มีรสเปรี้ยว)
- 3) สารละลายโซเดียมเมตาไบซัลไฟต์ 0.01% w/w (แทนสารกันบูดในกะทิ)



รูปที่ 1 การต่อขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการทดสอบเทคนิค EIS และ DC



รูปที่ 2 ลำดับของการทดสอบทางเคมีไฟฟ้า ด้วยเทคนิค ACET

2.3 ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงาน

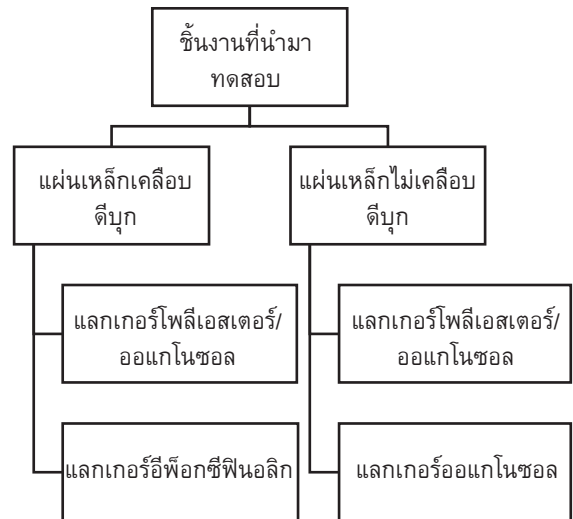
ชิ้นงานที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้รับความอนุเคราะห์จาก บริษัท โลหะกิจรุ่งเรืองทรัพย์ และมี 4 ชนิดของการเคลือบคือ 1) แผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่เคลือบด้วยแลกเกอร์ โพลีเอสเตอร์/อ็อกแซโลนโซล 2) แผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่เคลือบด้วยแลกเกอร์อีพ็อกซีฟีนอลิก 3) แผ่นเหล็กเคลือบด้วยแลกเกอร์อ็อกแซโลนโซล 4) แผ่นเหล็กเคลือบด้วยแลกเกอร์โพลีเอสเตอร์/อ็อกแซโลนโซล (รูปที่ 3)

- 1) ตัดแผ่นชิ้นงานขนาด 4×4 ตารางเซนติเมตร
- 2) กอบบริเวณมุมของแผ่นชิ้นงานขึ้นเล็กน้อย และใช้กระดาษทรายขัดมุมของชิ้นงาน
- 3) ตัดท่อ PVC ขนาด 4 หลุม ยาว 4 เซนติเมตร ทาท่อ PVC ด้วยกาวอีพ็อกซี นำท่อ PVC ติดกับแผ่นชิ้นงานตั้งทิ้งไว้ 10-15 นาที

- 4) เทสารละลายที่ต้องการทดสอบลงไปแช่ในชิ้นงาน

2.4 ขั้นตอนการทดสอบด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า

ใช้แผ่นโลหะทำกระป๋องเป็นขั้วทำงาน Ag-AgCl Electrode เป็นขั้วอ้างอิง และลวดสแตนเลส (Stainless Wire) เป็นขั้วช่วย (รูปที่ 1) เพื่อศึกษาสมบัติการยึดเกาะของแลกเกอร์ด้วยเทคนิค ACET ตามไดอะแกรมในรูปที่ 2 การทดสอบจะเริ่มจากเทคนิค EIS โดยค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการทดสอบ ช่วงความถี่ 100,000 Hz ถึง 0.01 Hz แอมพลิจูด 0.02 V ทำการวัด Open Circuit Potential 120 วินาที และตามด้วยเทคนิค Cathodic Delamination



รูปที่ 3 ชนิดของชิ้นงานที่นำมาทดสอบ

(DC) เป็นการจ่ายศักย์ไฟฟ้าเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ชิ้นงานเพื่อกระตุ้นให้เกิดการลอกแผ่นโดยใช้เครื่อง Multichannel Potentiostat (VMP) โดยจะทำการป้อนศักย์ไฟฟ้าให้กับชิ้นงานที่ -6 โวลต์ เป็นเวลา 10 นาที หลังจากศึกษาด้วย DC แล้ว ชิ้นงานจะถูกนำมาศึกษาด้วยเทคนิค EIS อีกครั้งเพื่อตรวจสอบผลของการทำ DC และทำการทดสอบซ้ำจนครบ จำนวน 4 รอบ

2.5 ขั้นตอนการตรวจสอบพื้นผิวแลกเกอร์หลังทดสอบ การตรวจสอบพื้นผิวของชิ้นงานเมื่อผ่านกระบวนการ

แคโทดิก ด้วยกล้องถ่ายภาพ และตรวจสอบสภาพชั้นผิวเคลือบแลกเกอร์จากกล้องจุลทรรศน์ที่กำลังขยายต่างๆ กัน

2.6 ขั้นตอนการวิเคราะห์ผลจากกราฟที่ได้จากเทคนิค EIS

เป็นการวิเคราะห์ผลที่ได้จากเทคนิค EIS ช่วยให้ข้อมูลเชิงปริมาณเกี่ยวกับกลไกของกระบวนการกัดกร่อน (ค่าความต้านทานและค่าความสามารถในการเก็บประจุ) ซึ่งบอกถึงสมบัติทางการป้องกันของผิวเคลือบโดยใช้เพียงโปรแกรม ZsimpWin 3.50 จากเครื่อง Potentiostat /Galvanostat รุ่น PARSTAT 4000 จากนั้นนำข้อมูลมา Fit Curve โดยการเลือกวงจรไฟฟ้าเทียบเท่าให้ใกล้เคียงกับข้อมูลดิบ และนำค่าความต้านทาน และค่าความสามารถในการเก็บประจุมาทำการวิเคราะห์ความทนทานของแลกเกอร์

3. ผลการทดลองและวิจารณ์

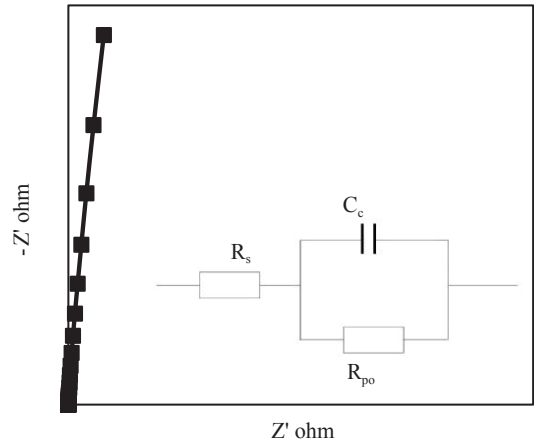
3.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมของชิ้นงานโดยใช้เทคนิค EIS

3.1.1 Nyquist Plot

ผลจากการทดสอบด้วย EIS พบว่าลักษณะกราฟ Nyquist ที่พบในการทดสอบนั้น มีด้วยกัน 3 ลักษณะ

1) ลักษณะของเส้นกราฟเป็นเส้นตรงที่มีความโค้งน้อยๆ ซึ่งลักษณะกราฟเช่นนี้บ่งบอกถึงสารละลายยังไม่สามารถที่จะแพร่ผ่านชั้นผิวเคลือบ (แลกเกอร์) ได้ [12] โดยส่วนใหญ่ลักษณะของกราฟ Nyquist ใน EIS ครั้งที่ 1 ของทุกแลกเกอร์ในทั้งสามชนิดของสารละลาย และกราฟ Nyquist ใน EIS ครั้งที่ 5 ของชิ้นงานแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่เคลือบด้วยแลกเกอร์โพลีเอสเตอร์/อ็อกโซโนซอลในสารละลายโซเดียมเมตาไบซัลไฟต์ และสารละลายกรดซัลฟิวริกจะมีลักษณะเช่นนี้ (รูปที่ 4)

2) ลักษณะของเส้นกราฟเป็นครึ่งวงกลม 1 Loop (ดังรูปที่ 5) ซึ่งลักษณะกราฟเช่นนี้บ่งบอกถึงสารละลายเริ่มสามารถที่จะแพร่หรือแพร่ผ่านชั้นผิวเคลือบ (แลกเกอร์) ได้ ซึ่งจะพบกราฟลักษณะนี้ในการทำ EIS ครั้งที่ 5 ของชิ้นงานแผ่นเหล็กที่เคลือบด้วยแลกเกอร์โพลีเอสเตอร์/อ็อกโซโนซอล

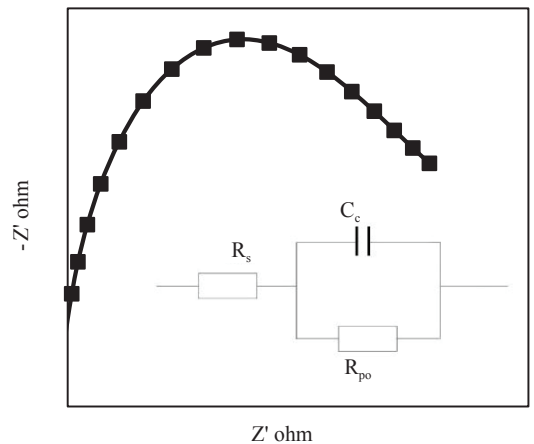


รูปที่ 4 กราฟ Nyquist ที่มีลักษณะเป็นเส้นตรงที่มีความโค้งน้อยๆ และวงจรไฟฟ้าที่ใช้ Fit Curve โดยมีพารามิเตอร์ต่างๆ ดังนี้

R_s คือความต้านทานของสารละลาย

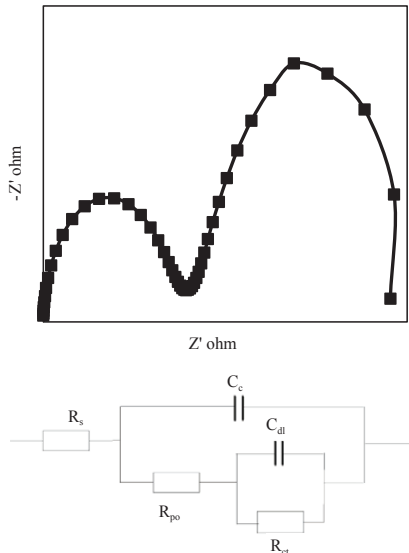
R_{po} คือค่าความต้านทานของรูพูนของผิวแลกเกอร์

C_c คือค่าความสามารถในการเก็บประจุของชั้นแลกเกอร์



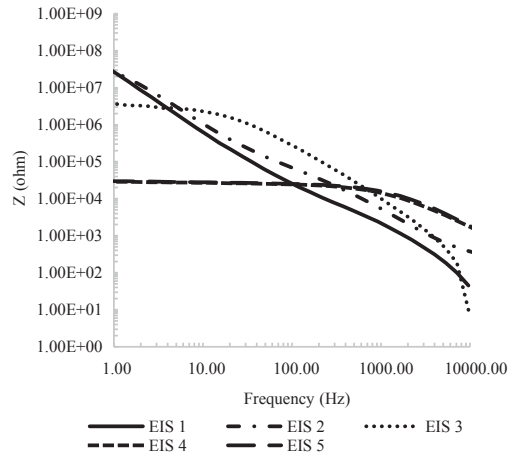
รูปที่ 5 กราฟ Nyquist ที่มีลักษณะเป็นครึ่งวงกลม 1 Loop และวงจรไฟฟ้าที่ใช้ Fit Curve

ในทั้งสามชนิดของสารละลาย ซึ่งแสดงว่าการทำ DC ครั้งที่ 4 ของชิ้นงานนี้จึงจะทำให้เริ่มมีการแทรกซึมของสารละลายเข้าสู่แลกเกอร์



รูปที่ 6 กราฟ Nyquist ที่มีลักษณะเป็นเป็นครึ่งวงกลม 2 Loop ต่อกัน และวงจรไฟฟ้าที่ใช้ Fit Curve โดยมีพารามิเตอร์ต่างๆ ดังนี้
 R_s , R_{po} , C_c เหมือนกับที่ได้กล่าวแล้วในรูปที่ 4 ส่วน R_{ct} คือค่าความต้านทานของการส่งผ่านประจุ C_{dl} คือค่าความสามารถในการเก็บประจุระหว่างชั้นแลกเปลี่ยน กับชั้นโลหะ

3) ลักษณะของเส้นกราฟเป็นครึ่งวงกลม 2 Loop ต่อกัน (ดังรูปที่ 6) ลักษณะของกราฟ Nyquist เช่นนี้ใน Loop ที่ 1 นั้นบอกถึงสารละลายกำลังแพร่ผ่านชั้นแลกเปลี่ยน ส่วนใน Loop ที่ 2 บอกถึงมีกระบวนการถ่ายเทประจุเกิดขึ้น [12] ซึ่งแสดงว่าเกิดกระบวนการกักต่อนเกิดขึ้นภายใต้ชั้นเคลือบ จะพบกราฟลักษณะนี้ในการทำ EIS ครั้งที่ 5 ของชิ้นงานแผ่นเหล็กที่เคลือบด้วยแลกเกอร์ออกแกโนซอล ชิ้นงานแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่เคลือบด้วยแลกเกอร์อีพ็อกซีฟีนอลิก ในทั้งสามชนิดของสารละลายและชิ้นงานแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่เคลือบด้วยแลกเกอร์โพลีเอสเตอร์/ออกแกโนซอล ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ แสดงว่าชิ้นงานเหล่านี้ซึ่งเคลือบด้วยแลกเกอร์ต่างๆ กัน มีคุณภาพด้อยกว่าแผ่นเหล็กเคลือบโพลีเอสเตอร์/ออกแกโนซอล



รูปที่ 7 กราฟ Bode ของชิ้นงานแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่เคลือบด้วยแลกเกอร์อีพ็อกซีฟีนอลิก ในสารละลายโซเดียมเมตาไบซัลไฟต์

3.1.2 Bode Plot

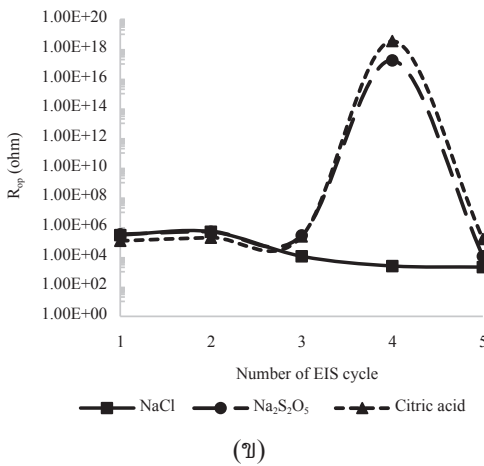
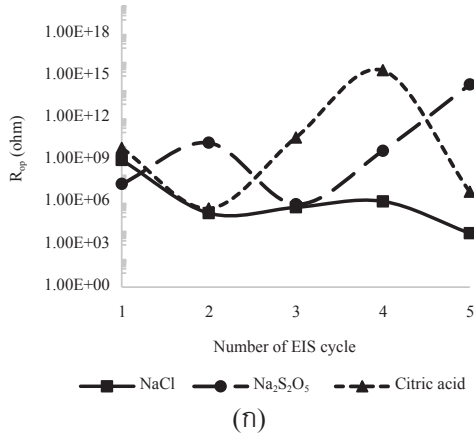
จากการทดสอบด้วยเทคนิค EIS และพลอตกราฟแบบ Bode สำหรับระบบที่มี 2 Loop พบว่าส่วนใหญ่จะมีพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงของค่า R_{po} ที่ลดลงตามจำนวนรอบของการทดสอบด้วย EIS ตามรูปที่ 7

จากเทคนิค EIS จำนวน 5 รอบ ในช่วงความถี่ 1 Hz ถึง 10,000 Hz พบว่า ส่วนใหญ่แนวโน้มของค่าอิมพีแดนซ์ จากกราฟ Bode ซึ่งแสดงสมบัติของค่าความต้านทานนั้น เมื่อผ่านกระบวนการแคโทดิกดีลามีเนชัน มีแนวโน้มที่ลดลงตามจำนวนรอบในการทดสอบ แต่จะมีในบางกรณีที่มีค่าความต้านทานเพิ่มสูงขึ้นอาจเป็นผลเนื่องมาจากการมีแก๊สไฮโดรเจน หรือซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่บริเวณผิวรูพรุนของแลกเกอร์

3.2 ผลการเปรียบเทียบค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ของผิวเคลือบแลกเกอร์ที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า

จะทำการเปรียบเทียบ 3 กรณี

กรณีที่ 1 ชิ้นงานแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่เคลือบด้วยแลกเกอร์ต่างชนิดกัน คือแลกเกอร์โพลีเอสเตอร์/ออกแกโนซอล และแลกเกอร์อีพ็อกซีฟีนอลิก

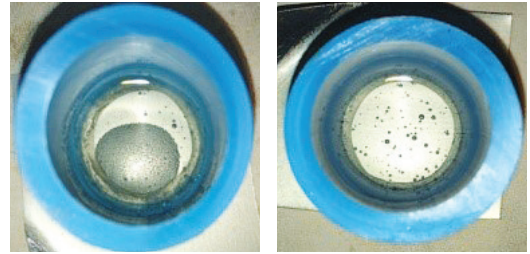


รูปที่ 8 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง R_{po} กับจำนวนรอบในการทำ EIS ของชิ้นงาน (ก) แผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์โพลีเอสเตอร์/อ็อกโซล (ข) แผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์อีพ็อกซีฟีนอลิก ในสารละลายทั้ง 3 ชนิด

- แนวโน้มของค่าความต้านทานกับจำนวนรอบในการทำ EIS

พบว่าค่าความต้านทานของรูพรุนของแล็กเกอร์ทั้งสองชนิดในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ มีแนวโน้มเหมือนกันคือ ลดต่ำลงตามจำนวนรอบของการทดสอบด้วย EIS (รูปที่ 8 (ก) และ 8 (ข))

ส่วนในสารละลายกรดซิตริก และสารละลายโซเดียมเมตาไบซัลไฟต์ชิ้นงานที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์โพลีเอสเตอร์/

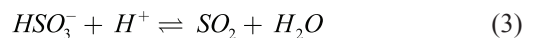
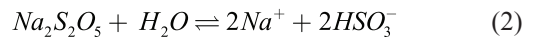


(ก)

(ข)

รูปที่ 9 (ก) แสดงให้เห็นถึงการพองของแล็กเกอร์อีพ็อกซีฟีนอลิกในสารละลายโซเดียมเมตาไบซัลไฟต์ ส่วนในรูป (ข) แสดงให้เห็นฟองแก๊สที่เกิดบริเวณผิวหน้าของแล็กเกอร์

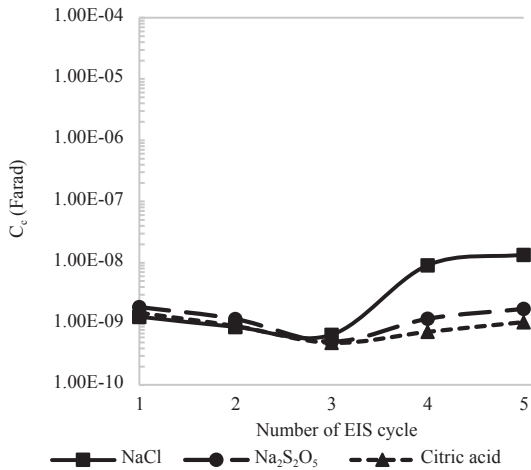
อ็อกโซล พบว่ามีบางช่วงที่มีค่าความต้านทานสูงขึ้น แสดงว่าอาจเกิดแก๊สไฮโดรเจน (สมการ (1)) หรือซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (สมการ (2) และ (3))



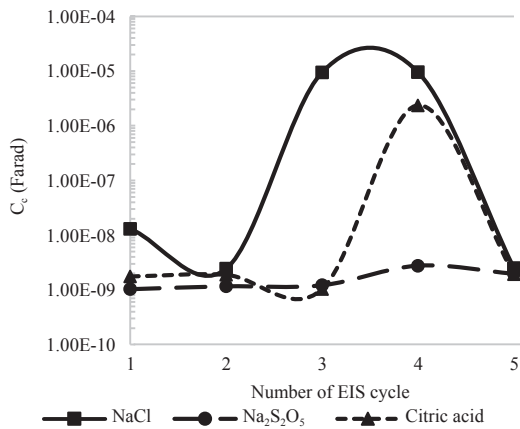
ที่บริเวณผิวรูพรุนของแล็กเกอร์ [13] แต่ชิ้นงานที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์อีพ็อกซีฟีนอลิก พบว่า ลักษณะของกราฟในช่วงต้นนั้นค่อนข้างจะคงที่ แต่ใน EIS ครั้งที่ 4 ค่าความต้านทานสูงขึ้นมากเป็นผลจากเกิดแก๊สไฮโดรเจนใต้ชั้นผิวเคลือบทำให้แล็กเกอร์เกิดการพอง หรือเกิดเป็นฟองแก๊สให้เห็น ตามรูปที่ 9

รูปที่ 9 ภาพจากกล้องถ่ายภาพของชิ้นงาน (ก) แผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์อีพ็อกซีฟีนอลิกในสารละลายโซเดียมเมตาไบซัลไฟต์ (ข) แผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์อีพ็อกซีฟีนอลิกในสารละลายกรดซิตริก

- แนวโน้มของค่าความสามารถในการเก็บประจุของชั้นแล็กเกอร์กับจำนวนรอบในการทำ EIS



(ก)



(ข)

รูปที่ 10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง C_c กับจำนวนรอบในการทำ EIS ของชิ้นงาน (ก) แผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์โพลีเอสเตอร์/อ็อกซีฟีนอลิก (ข) แผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์อีพ็อกซีฟีนอลิก ในสารละลายทั้ง 3 ชนิด

รูปที่ 10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการเก็บประจุของชั้นแล็กเกอร์กับจำนวนรอบของการทำ EIS สำหรับชิ้นงานแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์โพลีเอสเตอร์/อ็อกซีฟีนอลิก และชิ้นงานที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์อีพ็อกซีฟีนอลิก จะเห็นว่า ในสารละลายโซเดียมเมตาไบซัลไฟต์ ความสามารถในการเก็บประจุ

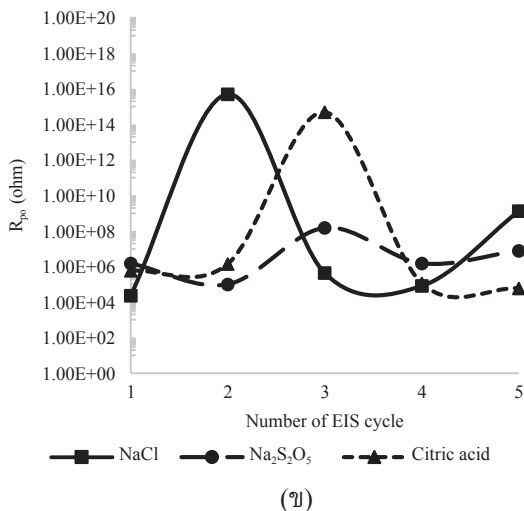
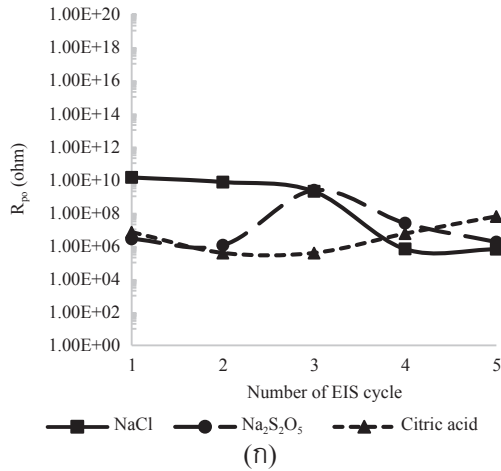
ของชั้นแล็กเกอร์แทบไม่แตกต่างกันเลยในแต่ละรอบของ EIS แต่ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์พบว่า ใน EIS รอบที่ 4 พบว่า มีค่าความสามารถในการเก็บประจุเพิ่มขึ้นมาก แสดงว่าสารละลายสามารถแพร่ผ่านชั้นแล็กเกอร์เข้าไป และเกิดการสะสมของไอออนต่างๆ ในชั้นแล็กเกอร์ [14] ส่วนในสารละลายกรดซิตริก ชิ้นงานที่เคลือบด้วยโพลีเอสเตอร์/อ็อกซีฟีนอลิกมีค่าความสามารถในการเก็บประจุแทบไม่มีการเปลี่ยนแปลง แต่ในส่วนงานที่เคลือบด้วยอีพ็อกซีฟีนอลิกนั้น ค่าความสามารถในการเก็บประจุเพิ่มสูงขึ้นอาจเป็นเพราะว่า H^+ และซิเตรทไอออนมีการสะสมอยู่ในชั้นของแล็กเกอร์

กรณีที่ 2 ชิ้นงานแผ่นเหล็กที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์ต่างชนิดกัน คือแล็กเกอร์โพลีเอสเตอร์/อ็อกซีฟีนอลิก และแล็กเกอร์อ็อกซีฟีนอลิก

- แนวโน้มของค่าความต้านทานกับจำนวนรอบในการทำ EIS

กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานรูปทรงของแล็กเกอร์กับจำนวนรอบในการทำ EIS สำหรับชิ้นงานแผ่นเหล็กที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์โพลีเอสเตอร์/อ็อกซีฟีนอลิก (รูปที่ 11 (ก)) พบว่าในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ค่าความต้านทานลดลงตามจำนวนรอบของการทำ EIS แสดงว่าสารละลายกำลังแพร่ผ่านชั้นแล็กเกอร์ แต่ในสารละลายกรดซิตริกนั้นค่าความต้านทานค่อนข้างที่จะคงที่เป็นเพราะ สารละลายยังไม่สามารถที่จะแพร่ผ่านชั้นแล็กเกอร์ได้ หรืออาจจะแพร่ได้น้อยๆ และในสารละลายเมตาไบซัลไฟต์นั้นค่าความต้านทานเพิ่มสูงขึ้นใน EIS รอบที่ 3 ซึ่งอาจแสดงว่าเริ่มมีการสะสมตัวของแก๊สเกิดขึ้นในรอบนี้

ในชิ้นงานที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์อ็อกซีฟีนอลิก (รูปที่ 11 (ข)) พบว่าแนวโน้มของค่าความต้านทานของรูปทรงนั้นมีลักษณะคล้ายกันทั้งสามสารละลาย ซึ่งก็คือค่าความต้านทานมีการเพิ่มสูงขึ้นแต่อาจจะเกิดขึ้นในรอบที่ต่างกัน โดยในสารละลายโซเดียมคลอไรด์จะเกิดขึ้นในการทำ EIS รอบที่ 2 แต่ในสารละลายโซเดียมเมตาไบซัลไฟต์ และสารละลายกรดซิตริกเกิดขึ้นในการทำ EIS รอบที่ 3 บบยก



รูปที่ 11 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง R_{po} กับจำนวนรอบในการทำ EIS ของชิ้นงาน (ก) แผ่นเหล็กที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์โพลีเอสเตอร์/อ็อกแซโนซอล (ข) แผ่นเหล็กที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์อ็อกแซโนซอลในสารละลายทั้ง 3 ชนิด

ถึงว่าในรอบของการทำ EIS ที่มีค่าความต้านทานสูงชิ้นนั้น อาจมีการสะสมตัวของแก๊สบริเวณผิวหน้าของแล็กเกอร์ อย่างไรก็ตามการสะสมตัวของแก๊สในชิ้นงานที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์โพลีเอสเตอร์/อ็อกแซโนซอล อาจมีการสะสมได้น้อยกว่าเนื่องจากค่าความต้านทานรูพรุนของแล็กเกอร์ต่ำกว่า



(ก) (ข) (ค)

รูปที่ 12 ภาพจากกล้องถ่ายภาพของชิ้นงานแผ่นเหล็กที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์อ็อกแซโนซอลในสารละลาย (ก) โซเดียมคลอไรด์ (ข) โซเดียมเมตาไบซัลไฟต์ (ค) กรดซิตริก

รูปที่ 12 แสดงภาพถ่ายของชิ้นงานแผ่นเหล็กที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์อ็อกแซโนซอลในสารละลายทั้ง 3 ชนิด โดยจะเห็นว่าในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ พบการเกิดฟองแก๊สสะสมอยู่ที่บริเวณผิวหน้าของแล็กเกอร์เป็นจำนวนมาก และปรากฏออกไซด์ของเหล็ก ส่วนชิ้นงานในสารละลายโซเดียมเมตาไบซัลไฟต์ และสารละลายกรดซิตริก เกิดฟองแก๊สสะสมอยู่ที่บริเวณผิวหน้าของแล็กเกอร์ อย่างไรก็ตามสำหรับชิ้นงานที่เคลือบด้วยโพลีเอสเตอร์/อ็อกแซโนซอลไม่ปรากฏว่ามีฟองแก๊สเกิดขึ้น

- แนวโน้มของค่าความสามารถในการเก็บประจุของชิ้นแล็กเกอร์กับจำนวนรอบในการทำ EIS

จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า C_c กับจำนวนรอบในการทำ EIS ของชิ้นงาน พบว่าในชิ้นงานที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์โพลีเอสเตอร์/อ็อกแซโนซอล และชิ้นงานที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์อ็อกแซโนซอลมีค่าค่อนข้างที่จะต่ำ และคงที่ซึ่งหมายความว่า การสะสมของไอออนในผิวเคลือบนั้นเกิดได้น้อย ยกเว้นในกรณีของชิ้นงานเคลือบแล็กเกอร์อ็อกแซโนซอล ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ พบว่าค่าความสามารถในการเก็บประจุมีค่าที่สูงขึ้นในการทำ EIS ครั้งที่ 5 แสดงว่ามีไอออนต่างๆ สะสมตัวอยู่ที่ผิวหน้าของแล็กเกอร์ซึ่งสอดคล้องกับรูปที่ 12 (ก) ที่มีผลิตภัณฑ์การกัดกร่อนเกิดขึ้น

กรณีที่ 3 เปรียบเทียบชิ้นงานแผ่นเหล็กที่เคลือบดีบุก และชิ้นงานแผ่นเหล็กที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์โพลีเอสเตอร์/อ็อกแซโนซอล

- แนวโน้มของค่าความต้านทานกับจำนวนรอบในการทำ EIS

เมื่อเปรียบเทียบกับความต้านทานของรูพรุนที่ผิวแล็กเกอร์สำหรับชิ้นงานแผ่นเหล็กที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์โพลีเอสเตอร์/อแกโนซอลในสารละลายชนิดต่างๆ กัน มีค่าเกือบใกล้เคียงกัน (รูปที่ 11 (ก)) ในขณะที่ชิ้นงานแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์ชนิดเดียวกันในสารละลายต่างๆ กลับพบค่าความต้านทานที่สูงขึ้นในบางรอบของการทดสอบ EIS (รูปที่ 8 (ก) และ 11 (ก))

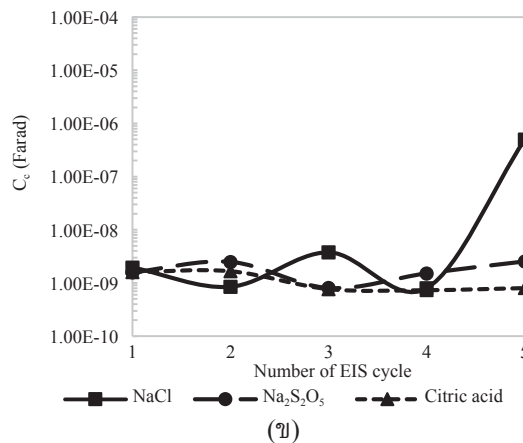
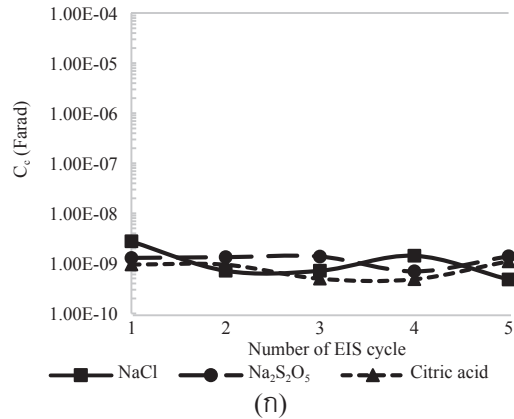
- แนวโน้มของค่าความสามารถในการเก็บประจุของชั้นแล็กเกอร์กับจำนวนรอบในการทำ EIS

ความสามารถในการเก็บประจุของผิวแล็กเกอร์ของชิ้นงานแผ่นเหล็กที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์มีค่าค่อนข้างคงที่แม้ว่าจะผ่านการทดสอบด้วยการเร่งให้เกิดการลอกหล่อนถึง 4 ครั้งก็ตาม (รูปที่ 13 (ก)) แต่ค่าความสามารถในการเก็บประจุของชิ้นงานแผ่นเหล็กที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์เดียวกันนั้นกลับมีความแปรปรวนเล็กน้อยในกรณีของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ซึ่งแสดงว่าผิวเคลือบแล็กเกอร์โพลีเอสเตอร์/อแกโนซอล น่าจะยึดกับเหล็กได้ดีกว่าดีบุก (รูปที่ 10 (ก))

3.3 ผลการวิเคราะห์ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์

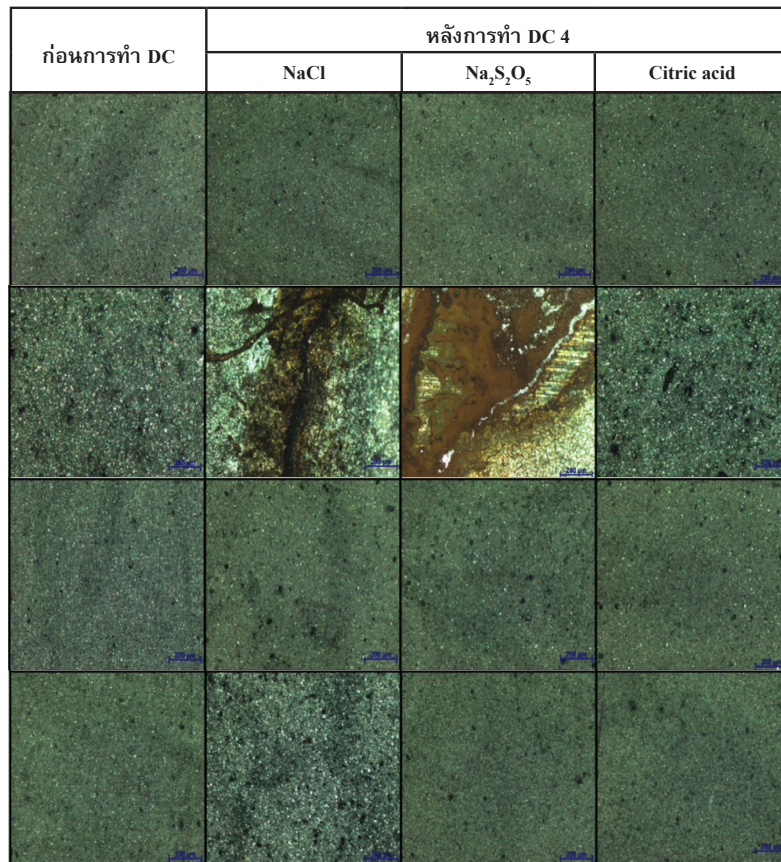
จากรูปที่ 14 จะเห็นว่าพื้นผิวของชิ้นงานแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก และแผ่นเหล็กที่เคลือบด้วยโพลีเอสเตอร์/อแกโนซอล (รูปที่ 14 (ก) และ (ค)) ในแต่ละสารละลายไม่แตกต่างกันมากนักเมื่อเทียบกับก่อนการเร่งให้เกิดการลอกหล่อนจำนวน 4 ครั้ง ส่วนชิ้นงานแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์อีพ็อกซีฟีนอลิก (รูปที่ 14 (ข)) พบว่ามีการลอกหล่อนของผิวแล็กเกอร์ เผยให้เห็นเนื้อเหล็กที่เกิดการกัดกร่อนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ และสารละลายโซเดียมเมตาไบซัลไฟต์ ส่วนในสารละลายกรดซัลฟิวริกมีรูพรุนเกิดเพิ่มขึ้น เนื่องจากการแพร่ผ่านของสารละลายทำนองเดียวกันจะเห็นว่ารูพรุนสีดําเกิดขึ้นมากในสารละลายชนิดต่างๆ กัน สำหรับชิ้นงานแผ่นเหล็กที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์ (รูปที่ 14 (ง)) โดยเฉพาะในสารละลายโซเดียมคลอไรด์

3.4 กลไกการบวมของแล็กเกอร์ในสารละลาย

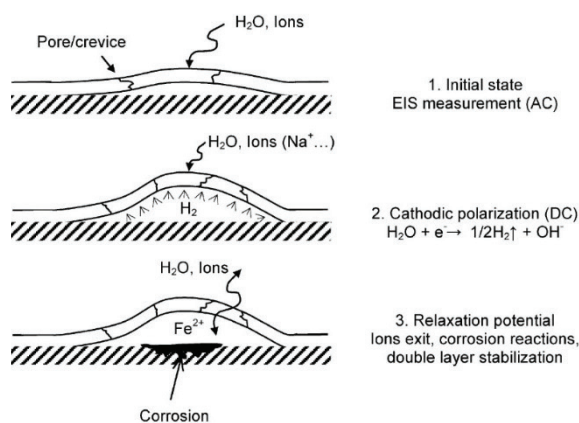


รูปที่ 13 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง C_c กับจำนวนรอบในการทำ EIS ของชิ้นงาน (ก) แผ่นเหล็กที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์โพลีเอสเตอร์/อแกโนซอล (ข) แผ่นเหล็กที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์อแกโนซอลในสารละลายทั้ง 3 ชนิด

รูปที่ 15 แสดงกลไกการบวมของแล็กเกอร์ โดยในขั้นที่ 1 นั้นสารละลายจะแพร่ผ่านรูพรุน หรือรอยตำหนิของแล็กเกอร์ตามธรรมชาติ ในขั้นที่ 2 เมื่อมีการจ่ายศักย์ไฟฟ้ากระแสตรงเพื่อทำให้ชิ้นงานเป็นขั้วแคโทด และเกิดปฏิกิริยารีดักชันขึ้นบริเวณ ผิวหน้าของโลหะ พร้อมทั้งมีแก๊สไฮโดรเจนเกิดขึ้น ขั้นที่ 3 หลังจากหยุดการป้อนศักย์ไฟฟ้ากระแสตรงแล้ว ไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจะแพร่ผ่านชั้นแล็กเกอร์ออกมา ทำให้สารละลายสามารถที่จะแพร่เข้าไปแทนที่ และเกิดการกัดกร่อนที่ผิวโลหะขึ้น



รูปที่ 14 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ที่กำลังขยาย 5 เท่า ของชิ้นงานแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่เคลือบด้วยแลกเกอร์ (ก) โพลีเอสเตอร์/อ็อกแซโนซอล (ข) อีพ็อกซีฟีนอลิก และชิ้นงานแผ่นเหล็กเคลือบแลกเกอร์ (ค) โพลีเอสเตอร์/อ็อกแซโนซอล (ง) อ็อกแซโนซอล



รูปที่ 15 กลไกการรวมของผิวแลกเกอร์ [15]

4. สรุป

ผลจากการทดสอบด้วยเทคนิค EIS ของชิ้นงานเคลือบแลกเกอร์ทั้ง 4 ชนิดพบว่าแลกเกอร์ที่สามารถปกป้องผิวโลหะได้ดีที่สุด (นั่นคือสารละลายยังไม่สามารถแพร่ผ่านชั้นแลกเกอร์ได้มีค่าความต้านทานของผิวแลกเกอร์สูงและค่าความสามารถในการเก็บประจุมีต่ำ) ในทั้งสามชนิดของสารละลายคือ แลกเกอร์โพลีเอสเตอร์/อ็อกแซโนซอลบนแผ่นเหล็ก

จากการศึกษาค่าอิมพีแดนซ์พบว่า สารละลายโซเดียมคลอไรด์สามารถแพร่ผ่านเข้าไปในชั้นผิวเคลือบแลกเกอร์และสามารถเข้าไปสัมผัสกับชั้นของเหล็กได้ดี

ที่สุด รองลงมาคือ สารละลายโซเดียมเมตาไบซัลไฟต์และ สารละลายกรดซัลฟิวริก

จากภาพจากกล้องถ่ายภาพ ซึ่งว่าแล็กเกอร์ที่เกิดการ พองหรือเกิดฟองแก๊สขึ้นหลังจากผ่านกระบวนการแคโทดิก ดีลามีเนชันในสารละลายทั้ง 3 ชนิดนั้นได้แก่ แล็กเกอร์ อีพ็อกซีฟีนอลิกบนแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก และแล็กเกอร์ ออแกโนซอลบนแผ่นเหล็ก ส่วนแล็กเกอร์โพลีเอสเตอร์/ ออแกโนซอลบนแผ่นเหล็กและแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกไม่พบ การเปลี่ยนแปลง (ไม่เกิดฟองแก๊ส พอง หรือลอกลอน)

ภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์ แสดงให้เห็นว่าพื้นผิว ของแล็กเกอร์ที่เกิดความเสียหายมากที่สุดเกิดการโป่งพอง ที่ผิวเคลือบและเกิดรูพรุน (จุดสีดำ) ปรากฏบนผิวเคลือบ จำนวนมาก หลังจากผ่านกระบวนการแคโทดิก ดีลามีเนชัน ในทั้งสามสารละลายคือ ชิ้นงานแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก ที่เคลือบด้วยแล็กเกอร์อีพ็อกซีฟีนอลิก และชิ้นงานแผ่นเหล็ก เคลือบแล็กเกอร์ออแกโนซอล ส่วนชิ้นงานแผ่นเหล็กและ แผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่เคลือบด้วยโพลีเอสเตอร์/ออแกโนซอล นั้นมีรูพรุนเพิ่มขึ้นหลังจากผ่านกระบวนการแคโทดิก ดีลามีเนชันเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

5. กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ โรงงานโลหะกิจรุ่งเจริญทรัพย์ที่ได้ สนับสนุนชิ้นงานตัวอย่างทั้ง 4 ชนิด สำหรับการทดสอบ เพื่อศึกษาเทคนิค และพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้อง เพื่อให้ สามารถบอกผลการนำไปใช้งานจากการเคลือบแล็กเกอร์ ชนิดต่างๆ ได้อย่างรวดเร็ว

เอกสารอ้างอิง

- [1] Department of Industrial Promotion. Ministry of Industry (2015, 28 May.) [Online]. Available: <http://www.dip.go.th/Portal/0/cluster/การป้องกันโลหะจากการกัดกร่อน.pdf>
- [2] Food Network Solution Co., Ltd. (2015, 28 May.) [Online]. Available: <http://www.foodnetworksolution.com/wiki/word/000558/บรรจุภัณฑ์->

ภาชนะบรรจุ

- [3] S. J. Garcia and J. Suay, "A comparative study between the results of different electrochemical techniques (EIS and AC/DC/AC) : application to the optimisation of the cathodic and curing parameters of a primer for the automotive industry," *Progress in Organic Coatings*, vol. 59, no. 3, pp. 251–258, 2007.
- [4] S.J.Garcia and J.Suay, "Optimization of deposition voltage of cathodic automotive primer assessed by EIS and AC/DC/AC," *Progress in Organic Coatings*, vol. 66, no. 3, pp. 306–313, 2009.
- [5] M. T. Rodriguez, J. J. Gracena, S. J. Garcia J. J. Saura, and J. J. Suay, "Testing the influence of the plasticizers addition on the anticorrosive properties of an epoxy primers by means of electrochemical techniques," *Progress in Organic Coatings*, vol. 50, no. 2, pp. 123–131, 2004.
- [6] R. Catara, J. M. Cabanes, and J. M. Bastidas, "An impedance study on the corrosion properties of lacquer tinplate cans in contact with tuna and mussels in pickled sauce," *Corrosion Science*, vol. 40, no. 9, pp. 1455–1467, 1998.
- [7] R. Fragni, C. Zurlini, A. Montanari, V. Kiroplastis, and F. Penalba, "Adhesion improvement of the UV lacquer for food cans by applying a post-curing current treatment," *Progress in Organic Coatings*, vol. 55, no. 3, pp. 254–261, 2006.
- [8] F. L. Floyd, S. Avudaiappan, J. Gibson, B. Mehta, P. Smith, and J. Escarsega, "Using electrochemical impedance spectroscopy to predict the corrosion resistance of unexplored coated metal panels," *Progress in Organic Coatings*, vol. 66, no. 1, pp. 8–34, 2009.



- [9] Huichao Bi and John Sykes, "Cathodic disbonding of an unpigmented epoxy coating on mild steel under semi-and full-immersion conditions," *Corrosion Science*, vol. 53, pp. 3416–3425, 2011.
- [10] F. Mansfeld, MW. Kendig, and S. Tsai, "Cathodic kinetics in low conductivity media—I. Iron in natural waters," *Corrosion Science*, vol. 38, pp. 478, 1982.
- [11] S. L. Esfahani, Z. Ranjbar, and S. Rastega. "An electrochemical and mechanical approach to the corrosion resistance of cathodic electro coatings under combined cyclic and DC polarization conditions," *Progress in Organic Coatings*, vol. 77, pp. 1264–1270, 2014.
- [12] E. O. Eltai, J. D. Scantlebury, and E. V. Koroleva, "Protective properties of intact unpigmented epoxy coated mild steel under cathodic protection," *Progress in Organic Coatings*, vol. 73, no. 1, pp. 8–13, 2013.
- [13] N. F. Garza-Montes-de-Oca, M. de-la-Garza, I. Alvarez-Elcoro, F. A. Perez-Gonzalez, and R. Colas, "Evidence of gas permeation in electrostatically painted steel cylinders," *Engineering Failures Analysis*, vol. 42, pp. 337–344, 2014.
- [14] E. O. Eltai, J. D. Scantlebury, and E. V. Koroleva, "The effects of different ionic migration on the performance of intact unpigmented epoxy coated mild steel under cathodic protection," *Progress in Organic Coatings*, vol. 75, pp. 79–85, 2012.
- [15] S. J. Garcia and J. Suay, "Anticorrosive properties of an epoxy-Meldrum acid cured system catalyzed by Erbium (III) trifluoromethane sulfonate," *Progress in Organic Coatings*, vol. 57, pp. 319–331, 2006.