

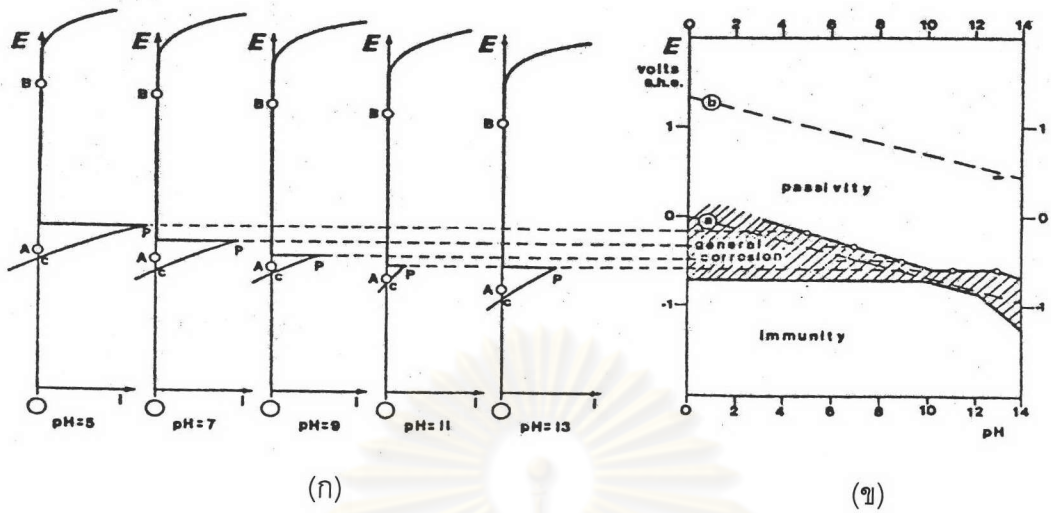
บทที่ 2

การศึกษาข้อมูลเบื้องต้น

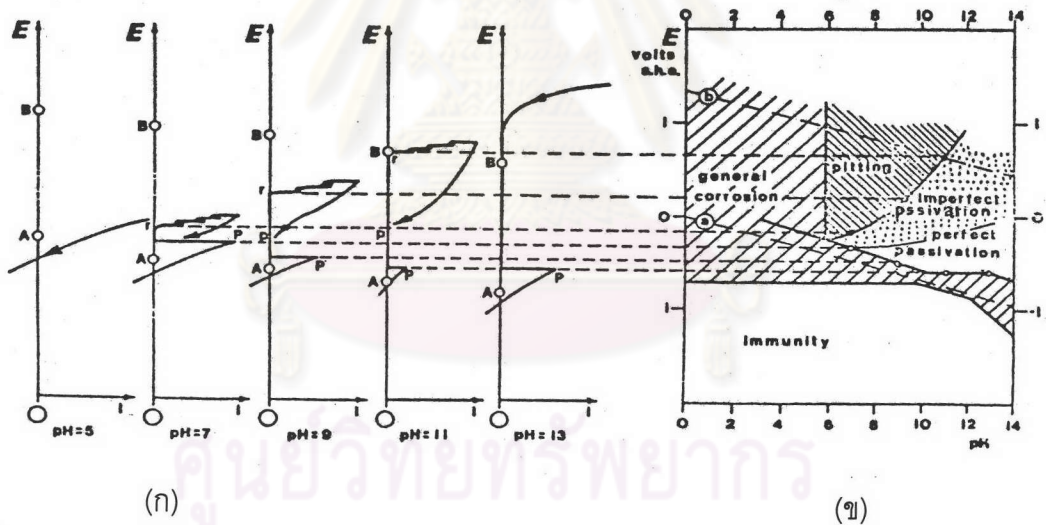
แผนภูมิพอร์เบซ์

แผนภูมิพอร์เบซ์ เป็นแผนภูมิแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าของโลหะ และค่าพีเอช (Potential / pH Diagram) ใช้แสดงสภาพฤทธิ์กัดกร่อนของสารละลายที่ค่าพีเอชต่าง ๆ มีบริเวณเฟสต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นจากเสถียรภาพของระบบเคมีไฟฟ้าของโลหะในสารละลายนั้น ๆ เส้นรอยต่อของเฟสหรือบริเวณต่าง ๆ เป็นไปตามสมการของเนิร์ส แผนภูมิพอร์เบซ์แสดงผลลักษณะที่เกิดขึ้นขณะอยู่ในสมดุลโดยเน้นปฏิกิริยาของโลหะกับน้ำบริสุทธิ์ บริเวณต่าง ๆ ของแผนภูมิพอร์เบซ์ของโลหะผสมต่าง ๆ ประกอบด้วย บริเวณที่โลหะไม่เกิดการกัดกร่อนเลยในแง่เทอร์โมไดนามิกส์ (Immune) ในบางกรณีจึงใช้บริเวณนี้ในการป้องกันการกัดกร่อน บริเวณต่อไปคือ บริเวณที่สามารถเกิดการกัดกร่อนตามปกติ (corrosion) แต่จะไม่ปรากฏข้อมูลของอัตราการกัดกร่อน การกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูงใช้แผนภูมินี้ได้ดี เพราะปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงเกิดได้เร็วและถึงจุดสมดุลได้ง่าย [13] และบริเวณที่เกิดผลิตภัณฑ์การกัดกร่อน (Passivation) ที่มักเป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะที่มักไม่ค่อยเสถียรโดยมีการสลายตัวอย่างช้า ๆ แผนภูมิฯ สามารถนำไปใช้ประยุกต์ใช้งานต่าง ๆ ได้ เช่น ทำนายทิศทางของปฏิกิริยา (Spontaneous direction) ประเมินผลิตภัณฑ์จากการกัดกร่อน (Corrosion Product) ทำนายการเปลี่ยนแปลงของสิ่งแวดล้อมเพื่อป้องกัน หรือลดการกัดกร่อน และนำแผนภูมิไปประยุกต์ใช้ในงานอุตสาหกรรม เช่น กระบวนการเคลือบโดยไม่ใช้ไฟฟ้า รวมถึงการสร้างเซลล์เชื้อเพลิง เป็นต้น

แผนภูมิพอร์เบซ์ ได้มีผู้ทำการศึกษาและปรับปรุงจากผลงานของ ศาสตราจารย์ ดร. Pourbaix ได้สร้างขึ้นจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ต่อมา Verink ได้แสดงให้เห็นถึงการใช้สมการของเนิร์สในการสร้างแผนภูมิพอร์เบซ์ [3] ดังนั้นวิธีการทดลองทางไฟฟ้าเคมี ด้วยวิธีโพเทนชิโตนามิกโพลาริเซชัน (potentiodynamic polarization) เพื่อสร้างแผนภูมิพอร์เบซ์ โดยสามารถสร้างแผนภูมิฯ ของเหล็กผสมในสารละลายสภาวะต่าง ๆ ได้ง่ายขึ้น ตัวอย่างเช่น การใช้วิธีการวัดทางไฟฟ้าเคมีของเหล็ก ที่ค่าพีเอชต่างกันในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์ ตัวอย่างผลงานดังแสดงในรูปที่ 2.1 (ก) และในสารละลายที่มีคลอไรด์ ดังแสดงในรูปที่ 2.2 (ก) ซึ่งสามารถนำข้อมูลไปสร้างเป็นแผนภูมิได้ดังรูป 2.1(ข) ซึ่งเป็นแผนภูมิของเหล็กที่ค่าพีเอชต่างกัน แต่ไม่มีคลอไรด์ และ ดังรูป 2.2 (ข) โดยแสดงเป็นแผนภูมิของเหล็กที่ค่าพีเอช ต่างกันในสารละลายที่มีคลอไรด์ [4] ตามลำดับ



รูปที่ 2.1 (ก) เส้นกราฟโพเทนชิโอดินามิกโพลาริเซชัน ของเหล็กในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์ผสม ที่ค่าพีเอชต่าง ๆ และ (ข) แผนภูมิพอร์เบิร์ต สร้างขึ้นจากชุดข้อมูลในรูป (ก) [4]

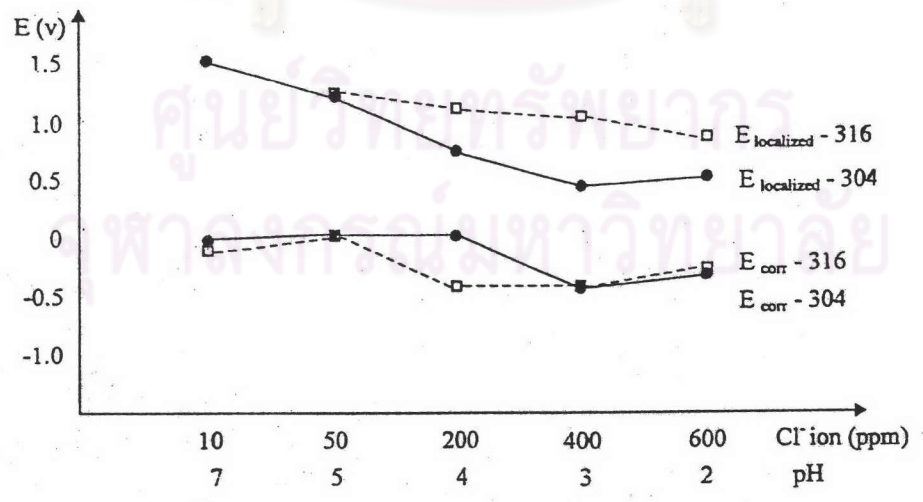


รูปที่ 2.2 (ก) เส้นกราฟ โพเทนชิโอดิโคเนติกโพลาริเซชัน ของเหล็กในสารละลายที่มีคลอไรด์ผสม 10^{-2} โมลาร์ ที่ค่าพีเอชต่าง ๆ และ (ข) แผนภูมิพอร์เบิร์ต ที่สร้างขึ้นจากชุดข้อมูลใน รูป(ก) [4]

แผนภูมิพอร์เบิร์ตที่ได้จากการทดลองดังรูป 2.2 (ข) จะมีรายละเอียดของพื้นที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าและค่าพีเอชที่เป็นองค์ประกอบของพฤติกรรมการกัดกร่อนที่ต่างกันได้ เช่น การกัดกร่อนแบบสม่ำเสมอ การกัดกร่อนแบบรูเข็ม หรือการเกิดพาสซีวิตีที่ไม่สมบูรณ์ เป็นต้น

แผนภูมิพอร์เบิร์ตที่ใช้การทดลองโดยวิธีทางไฟฟ้าเคมีเช่นเดียวกันนี้ มีผู้ได้ทำการศึกษาและสร้างขึ้นโดยการปรับเปลี่ยนวัสดุที่ใช้ในการทดลอง รวมถึงวิธีการทดลอง เพื่อให้เหมาะสมกับสภาวะการนำมาประยุกต์ใช้งาน จากการศึกษาเรื่องแผนภูมิพอร์เบิร์ต ของ Verink [4] ที่กล่าวมาแล้วนี้ การทดลองของ Macdonal , Syrett และ Wing [6] เป็นการทดลองซึ่งที่น่าสนใจ โดยเฉพาะรายงานศักย์ไฟฟ้ากััดกร่อน และ ไซคลิกโวลตาโมแกรม (Cyclic Voltammograms) ของโลหะผสมเหล็กกล้าคาร์บอน AISI 1010 เหล็กกล้าไร้สนิมเกรด E-Brite 26-1 เหล็กกล้าไร้สนิม 316L เหล็กกล้า haynesloy 20 Mod เหล็กกล้าไร้สนิม Carpenter 20 Cb-3 อินโคเนล (Inconel 625) แอสเตลอย (Hastelloy C-276) ไทเทเนียมเกรด 50A และ ไทเทเนียมเกรด Ti Code 12 ในน้ำพุร้อนที่มีปริมาณเกลือสูงที่อุณหภูมิ 250 °C และได้สร้างแผนภูมิศักย์ไฟฟ้าและค่าพีเอช (E/pH diagram) สำหรับโลหะเหล็ก นิกเกิล โครเมียม และ ไทเทเนียม ในน้ำเกลือที่ 25 °C และ 250 °C ซึ่งสามารถนำผลการทดลองไปแปรผลเพื่อทำนายพฤติกรรมการกัดกร่อนและการตอบสนองแบบไซคลิกโวลตาเมตริก (Cyclic Voltametric) ของโลหะเจือในน้ำเกลือที่อุณหภูมิสูงได้

Nivitchanyong และ Daopiset [7] ได้ทดลองศึกษาพฤติกรรมและความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 304 และ AISI 316 ในน้ำประปาที่เติมคลอรีน ด้วยวิธีการทางไฟฟ้าเคมี ซึ่งพบว่าหากปล่อยให้ น้ำประปาอยู่ในสภาพนิ่ง เมื่อเวลาผ่านไปคลอรีนจะแตกตัวเป็นคลอไรด์ทำให้ปริมาณคลอไรด์ในน้ำมีค่าเกินกว่า 1,000 พีพีเอ็ม และค่าพีเอชของน้ำลดลงจนมีค่าเท่ากับ 2 ดังผลการวัดทางไฟฟ้าเคมีด้วยวิธีโพลาริเซชัน ซึ่งได้ความสัมพันธ์ของค่า $E_{localized}$ และ E_{corr} กับค่าพีเอชและความเข้มข้นของคลอไรด์ในสารละลาย แสดงไว้ในรูปที่ 2.3



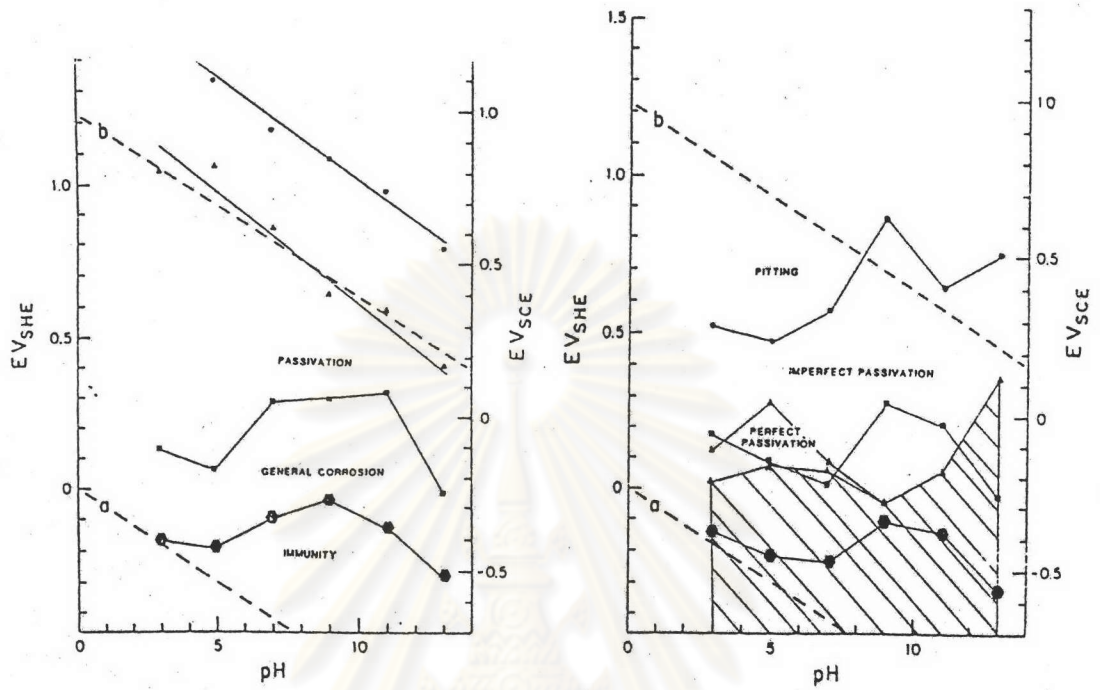
รูปที่ 2.3 E_{corr} และ E_{localized} ของเหล็กกล้าไร้สนิม 304 และ 316 ในสารละลายสภาวะ ต่างๆ [7]

Hubbel และคณะ [8] ได้ทำการทดลองสร้างแผนภูมิพอร์เบซซ์ ของเหล็กกล้าไร้สนิม ออสเทนนิติก 304 ซึ่งใช้เทคนิคทางไฟฟ้าเคมี โดยการสแกนเส้นโพลาริเซชัน แล้วนำจุดสำคัญบน เส้นโพลาริเซชันไปสร้างแผนภูมิพอร์เบซซ์ ด้วยวิธีเดียวกับ Verink สภาวะในการทดลองคือ อุณหภูมิ ของสารละลาย 20, 50 และ 80 °C ในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์ผสม และสารละลายที่มีคลอไรด์ผสม ความเข้มข้น 0.01M (350พีพีเอ็ม) และ 0.1M (3550 พีพีเอ็ม) ตัวอย่างของแผนภูมิพอร์เบซซ์ ได้แสดงไว้ ในรูปที่ 2.4

B.Beverskog และ I. Puidgomenech [9] สร้างแผนภูมิพอร์เบซซ์โลหะเจือระบบเทอร์นารีของ Fe - Cr - Ni โดยใช้วิธีการคำนวณด้วยคอมพิวเตอร์และได้กล่าวว่า ที่อุณหภูมิ 25 °C ถึง 300 °C โลหะ เจือที่ประกอบด้วยเหล็ก โครเมียม และนิกเกิล เช่น เหล็กกล้าไร้สนิมจะมีการก่อตัวของโครเมียม ออกไซด์ (Cr_2O_3) บนพื้นผิวของโลหะเจือที่อุณหภูมิต่ำ แต่ที่อุณหภูมิสูงจะมีการก่อตัวในรูปของ ออกไซด์ชนิดอื่น ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับส่วนผสมของโลหะเจือ การก่อตัวของออกไซด์กลุ่มหนึ่งที่มี โครงสร้าง เป็นสปิเนล (spinel) ซึ่งเป็นออกไซด์ของโลหะที่มีองค์ประกอบของโลหะตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป และมีความสามารถในการละลายต่ำจะทำให้โลหะเจือมีความต้านทานต่อการกัดกร่อนสูงมาก ไม่ยืนยันว่า ค่าความต้านทานการกัดกร่อนของสปิเนลที่อุณหภูมิสูงจะมีความแน่ชัด เนื่องจากยังขาดข้อมูลด้าน ความเสถียรของสปิเนลที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นควรที่จะทำนายความต้านทานการกัดกร่อนของสปิเนล จากการพิจารณาสมบัติทางด้านเทอร์ไดนามิกส์

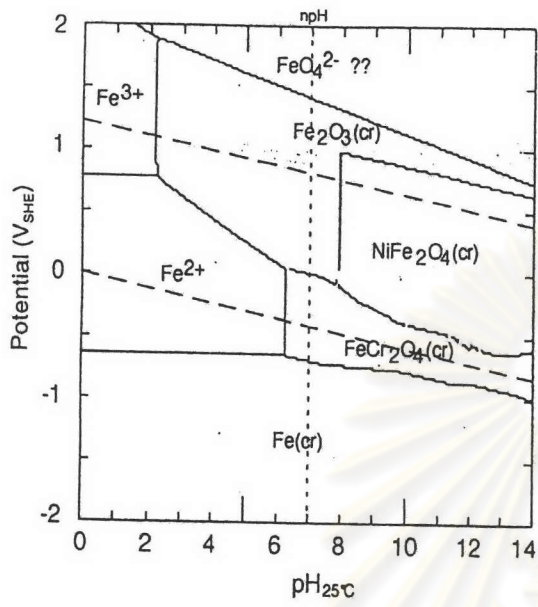
การสร้างแผนภูมิพอร์เบซซ์โดยวิธีคำนวณมีเงื่อนไขเบื้องต้นว่า ต้องกำหนดค่าแอคติวิตี้ของธาตุ โลหะมีค่าเท่ากับหนึ่ง และกำหนดให้ความเข้มข้นของ ไอออนเหล็ก โครเมียม และนิกเกิลมีค่าเท่ากัน แผนภูมิที่ได้จากการคำนวณที่อุณหภูมิ 25 °C ของโลหะตระกูลเหล็ก โครเมียม และนิกเกิล แสดงได้ ดังรูปที่ 2.5

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

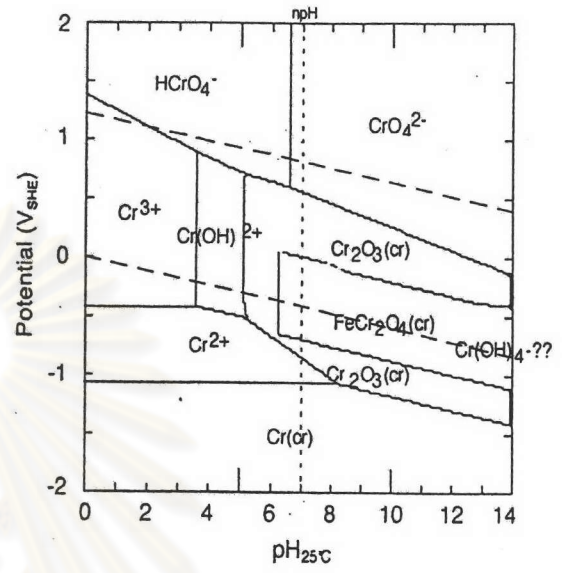


รูปที่ 2.4 (ก) แผนภูมิพอร์เบตซ์ ของเหล็กกล้าไร้สนิม 304 ที่อุณหภูมิ 20 °C โดยวิธีการวัด
เส้นโค้งโพลาริเซชัน (ก) ไม่มีคลอไรด์ผสม (ข) มีคลอไรด์ผสม 3550 พีพีเอ็ม [8]

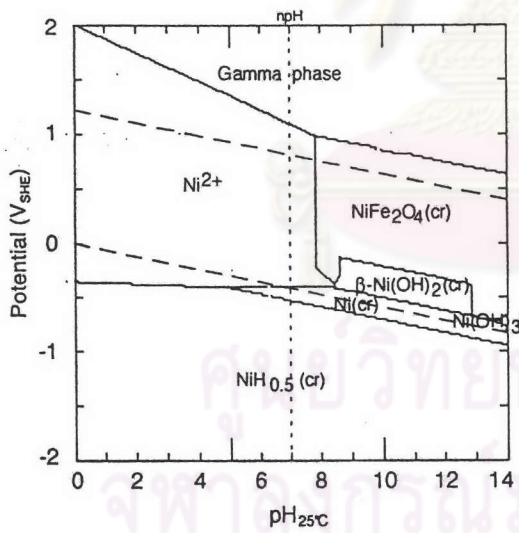
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



(ก) เหล็ก



(ข) โครเมียม



(ค) นิกเกิล

รูปที่ 2.5 แผนภูมิพอร์เบทซ์ของโลหะเจือระบบเทอร์นารี Fe-Cr-Ni (ก) ตระกูลเหล็ก

(ข) ตระกูลโครเมียม (ค) ตระกูลนิกเกิล [9]

นอกจากนี้แล้วยังมีการทดลองสร้างแผนภูมิพอร์เบซซ์ของเหล็กกล้าไร้สนิม 316 L ด้วยวิธีทางไฟฟ้าเคมี โดยเครื่องโพเทนชิโอสแตท ที่ระดับความเข้มข้นของคลอไรด์ต่าง ๆ กันคือ 0, 50, 500 และ 5,000 พีพีเอ็ม ของสารละลายอิมิตัวด้วยออกซิเจนจากอากาศ ค่าพีเอชตั้งแต่ 2, 4, 6, 8, 10 และ 12 ด้วยอัตราการสแกน 0.1 มิลลิโวลต์ต่อวินาที อุณหภูมิสารละลายที่ 25 องศาเซลเซียส โดยผลการทดลองของ ประทีป วงศ์บัณฑิต [10] พบว่า ความเข้มข้นของคลอไรด์ในช่วงต่ำกว่า 5,000 พีพีเอ็ม มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อน (E_{corr}) และค่าศักย์ไฟฟ้าพาสซีฟปฐม (E_{pp}) เล็กน้อย จึงมีผลมากต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดของบริเวณพื้นที่ความสัมพันธ์ของค่าศักย์ไฟฟ้ากับค่าพีเอช ส่วนคลอไรด์ในสารละลายที่สูงขึ้นมีผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าพาสซีฟ (E_p) และ ศักย์ไฟฟ้าป้องกัน (E_{pr}) ลดลง โดยทั้งศักย์ไฟฟ้าพาสซีฟ (E_p) และศักย์ไฟฟ้าป้องกัน (E_{pr}) มีแนวโน้มต่ำลง เมื่อความเข้มข้นคลอไรด์สูงขึ้น ทำให้พื้นที่พาสซีฟที่ลดลง และพื้นที่ของชั้นฟิล์มไม่สมบูรณ์เพิ่มขึ้น ส่วนคลอไรด์มีผลต่อการลดลงของค่าศักย์ไฟฟ้าพาสซีฟ (E_p) ในช่วงค่าพีเอชต่ำ (กรด) มากกว่า ในช่วงค่าพีเอชสูง (ด่าง) ทำให้พื้นที่พาสซีฟที่ดีในช่วงค่าพีเอชต่ำ ลดลงมากกว่าในช่วงค่าพีเอชสูง, การกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิม 316L ในระบบที่มีคลอไรด์ในพื้นที่การกัดกร่อนแบบสม่ำเสมอจะตรวจพบโลหะเหล็กในสารละลาย แต่ไม่สามารถตรวจพบ โครเมียม นิกเกิล โมลิบดีนัม และแมงกานีส ส่วนการกัดกร่อนแบบรูเข็มสามารถตรวจพบโลหะในสารละลายมีลำดับก่อนถึงหลัง ได้แก่ เหล็ก โมลิบดีนัม นิกเกิล และโครเมียม โดยที่การทดลองครั้งนี้ ไม่สามารถตรวจพบแมงกานีส

อรยา วังศรี ได้ทดลองสร้างแผนภูมิพอร์เบซซ์ของท่อเหล็กกล้าคาร์บอนต่ำ ด้วยเทคนิควิธีทางไฟฟ้าเคมี ในสภาวะสารละลายที่มีคลอไรด์ ความเข้มข้น 0, 200, 400, 600 พีพีเอ็ม สารละลายอิมิตัวด้วยออกซิเจนจากอากาศ ค่าพีเอช 2,4,6,8,10 และ 12 ด้วยอัตราการสแกน 0.1 มิลลิโวลต์ต่อวินาที อุณหภูมิสารละลาย 25 องศาเซลเซียส ปรากฏผลคือ พื้นที่ของโลหะที่เกิดการกัดกร่อนกว้างกว่าและพื้นที่การเกิดฟิล์มพาสซีฟซึ่งแคบกว่า แผนภูมิพอร์เบซซ์ของเหล็กบริสุทธิ์ในน้ำที่ได้จากการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์, การเปรียบเทียบแผนภูมิพอร์เบซซ์ของเหล็กกล้าคาร์บอนต่ำในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์และ สารละลายคลอไรด์ผสมอยู่พบว่า ที่ค่าพีเอชเดียวกัน ค่า E_{corr} , E_{pp} และ E_p ในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์มีแนวโน้มสูงกว่าในสารละลายที่มีคลอไรด์ เมื่อความเข้มข้นคลอไรด์เพิ่มขึ้นในช่วงความเข้มข้น 200 – 600 พีพีเอ็ม พบว่าค่า E_{corr} , E_{pp} มีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก ในขณะที่ค่า E_p มีแนวโน้มลดลง แมงกานีสอาจจะมีอิทธิพลในการเพิ่มพื้นที่ของเหล็กที่เกิดการกัดกร่อน (ลดพื้นที่Fe) และช่วยฟอร์มชั้นฟิล์มพาสซีฟ (เพิ่มพื้นที่ $Fe(OH)_3$) ในแผนภูมิพอร์เบซซ์ของเหล็กกล้าคาร์บอนต่ำในช่วงความเข้มข้นของคลอไรด์ 200 – 600 พีพีเอ็ม [11] ผลงานการทดลองของบุคคลที่กล่าวมานี้ สามารถใช้เป็นแนวทางในการศึกษาเพื่อพัฒนาแผนภูมิพอร์เบซซ์ของโลหะประเภทอื่น ๆ เพื่อประโยชน์ในการนำ

ไปใช้งานจริงทางด้านอุตสาหกรรม อีกทั้งสามารถนำผลการศึกษาในครั้งนี้มาใช้เพื่อปรับปรุงแนวทางในการวิจัยพัฒนารูปแบบของแผนภูมิพอร์เบทให้ดียิ่ง ๆ ขึ้นไป

เหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์

เหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ คือ เหล็กกล้าผสมสูงชนิดหนึ่งที่มีความต้านทานการกัดกร่อนดีเยี่ยมที่ถูกพัฒนามาจากโลหะผสม เหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์จึงเป็นที่นิยมใช้มากขึ้น เนื่องจากการรวมเอาสมบัติที่มีความแข็งแรงสูง และความต้านทานคลอไรด์จากการกัดกร่อนที่เกิดจากความเค้นสูง อีกทั้งเพราะว่า เหล็กประกอบด้วยโครงสร้าง 2 เฟสที่มีปริมาณของเฟสออสเทนไนท์ 50 % และเฟสเฟอร์ไรท์ 50% โดยประมาณ ปริมาณของเฟสทั้งสองของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์จะเปลี่ยนแปลงทั้งนี้ขึ้นอยู่กับส่วนผสมทางเคมี [1,2] สมบัติทางกายภาพของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ คือมีสัมประสิทธิ์การกระจายความร้อนต่ำคล้ายกับเหล็กกล้าคาร์บอน (Low Thermal Expansion Coefficients) การนำความร้อนในเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ จะสูงกว่าเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนไนติก (AISI 304,AISI 316) ที่อุณหภูมิห้อง เหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์จะให้สมบัติความแข็งแรงต้านแรงดึงสูง (High Proof Strength) เมื่อเทียบกับเกรดออสเทนไนติก ส่วนสมบัติการยืดตัว (Elongation) มีมากกว่าออสเทนไนติก 25 % จากสมบัติทั้ง 2 อย่างนี้ ในการนำไปใช้ชิ้นงานที่มีความบางมากของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์จะมีความเหมาะสมใช้งานได้ดีกว่าออสเทนไนติก เพื่อให้เป็นการลดค่าใช้จ่าย รวมทั้งลดปัญหาเรื่องของน้ำหนักเมื่อนำไปใช้งาน [1] การพัฒนาคุณสมบัติความแข็งแรงของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ ปัจจุบันมีแนวโน้มในการลดระดับส่วนผสมของคาร์บอนและนิกเกิลลง แต่เพิ่มระดับของไนโตรเจนซึ่งจะเป็นเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ในเกรดใหม่ ๆ การที่โครงสร้างของเหล็กกล้าไร้สนิมชนิดนี้ถูกควบคุมด้วยการเพิ่มไนโตรเจนทำให้สามารถปรับปรุงได้ทั้งโครงสร้างที่มีความเสถียร และมีความต้านทานต่อการกัดกร่อนได้ดีมากขึ้น [2]

การที่เหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์มีทั้งคุณสมบัติความแข็งแรงทางกล และความต้านทานการกัดกร่อนดีเยี่ยม จึงเป็นที่นิยมในการนำไปใช้งานที่ต้องการคุณสมบัติเฉพาะ การใช้งานตามความจำเป็น เพราะเหล็กกล้าชนิดนี้มีราคาสูง ตัวอย่างการนำเหล็กชนิดนี้ไปใช้ตามสภาวะแวดล้อมต่าง ๆ จะเป็นงานประเภทงานวิศวกรรมเคมี งานด้านปิโตรเคมี น้ำทะเล การควบคุมมลพิษ งานขบวนการผลิตเยื่อกระดาษ งานอุตสาหกรรมน้ำมัน ก๊าซ งานโรงไฟฟ้า รวมถึงงานอากาศยาน ปัจจุบันนี้ เหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวาง [1]

ทฤษฎีศักย์ไฟฟ้าร่วม (Mixed Potential Theory) [12,13]

การกัดกร่อน (Corrosion) เป็นปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีจะเกิดขึ้นได้คือ มีการนำไฟฟ้าผ่านสารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วยไอออนและ มีการไหลผ่านของอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้า 2 ขั้วคือ แอโนดและแคโทด ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิคทางไฟฟ้าเคมีศึกษาการกัดกร่อนของโลหะได้

ทฤษฎีพื้นฐานที่เกี่ยวข้องสำหรับการทดสอบการกัดกร่อนด้วยเทคนิคทางไฟฟ้าเคมีคือ ทฤษฎีศักย์ไฟฟ้าร่วม (Mixed Potential Theory) [12,13] ซึ่ง Wagner และ Traud ได้นำเสนอไว้ ประกอบด้วยสมมติฐานอย่างง่าย 2 ประการคือ

1. ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีใดๆ สามารถแบ่งย่อยออกได้เป็นปฏิกิริยาต่างๆ คือปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชัน ตั้งแต่ 2 ปฏิกิริยาขึ้นไป

2. ไม่มีการสะสมประจุไฟฟ้า ระหว่างเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีทฤษฎีศักย์ไฟฟ้าร่วม

ระบบเคมีไฟฟ้าของการกัดกร่อน มีตัวแปร 4 ค่าคือ ค่าคงที่ Tafel สำหรับปฏิกิริยาครึ่งเซลล์แอโนด และแคโทด (Tafel constants; β_a, β_c) ค่าความหนาแน่นกระแสของแอโนด (Anodic Current Density i_0) และค่าความหนาแน่นกระแสจำกัด i_L (Limiting Current Density; i_L) ค่าของตัวแปรเหล่านี้ได้จากการทดลองและจากการประมาณการ จากอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันรวมเท่ากับอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันรวม และผลรวมความหนาแน่นกระแสแอโนด ซึ่งเท่ากับผลรวมของความหนาแน่นกระแสแคโทด

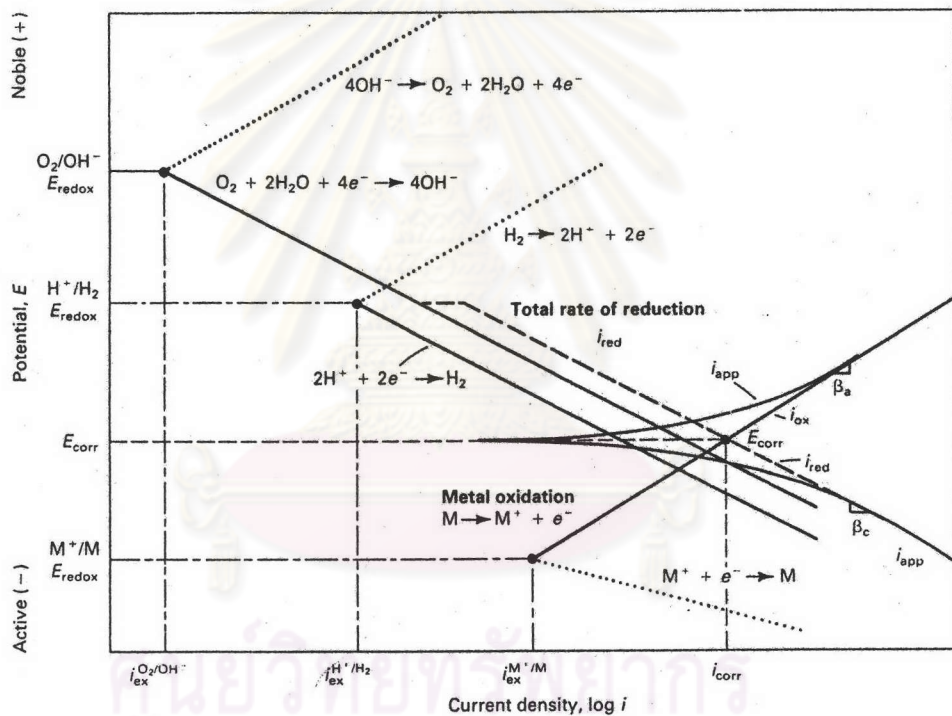
การเปลี่ยนค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้ว ดำเนินไปจนได้ศักย์ไฟฟ้ารวมที่กึ่งกลางเรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าของการกัดกร่อน (Corrosion Potential ; E_{corr}) เป็นค่าศักย์ไฟฟ้าร่วม (Mixed Potential) ที่คิดจากศักย์ไฟฟ้าอิเล็กโทรดครึ่งเซลล์ทั้งสองที่เกิดโพลาริเซชัน จนมีศักย์ไฟฟ้าเท่ากันที่จุด E_{corr} และ ณ จุดนี้สามารถหาค่าความหนาแน่นกระแส (i_{corr}) ที่ใช้หาอัตราการกัดกร่อนได้ด้วย

การวัดการกัดกร่อนของโลหะโดยใช้เทคนิคทางไฟฟ้าเคมี จากทฤษฎีศักย์ไฟฟ้าร่วมสามารถใช้ในการอธิบายให้ทราบได้ว่า การกัดกร่อนของโลหะที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชัน 2 ปฏิกิริยา และปฏิกิริยาออกซิเดชันอีก 1 ปฏิกิริยา ดังตัวอย่างในรูปที่ 2.6 ให้ผลการวัดการกัดกร่อนได้โดยใช้เทคนิคไฟฟ้าเคมี สำหรับผลที่วัดได้คือ ค่า E_{corr} และค่า i_{corr} มีค่าเท่ากัน แสดงว่าไม่มีการสะสมประจุไฟฟ้าในขณะวัดการกัดกร่อนโดยใช้เทคนิคไฟฟ้าเคมีนี้

โดยปกติแล้วปฏิกิริยาที่เกิดจากขั้วแคโทด และแอโนดอาจจะมีปฏิกิริยาย่อยหลายปฏิกิริยาทำให้ออกซิเจน และอัตราการเกิดปฏิกิริยาแตกต่างกัน ทำให้การทำนายพฤติกรรมของการกัดกร่อนเป็นไปได้ยาก ดังนั้นจึงมีการนำเอาเทคนิคไฟฟ้าเคมีมาใช้เพื่อศึกษาพฤติกรรมของการกัดกร่อนชนิดต่าง ๆ โดยสามารถนำไปใช้ให้สอดคล้องกับสภาพการใช้งานจริง และทำให้ได้ข้อมูลที่รวดเร็วตรงความเป็นจริงมากกว่า

การคำนวณ พฤติกรรมการกัดกร่อนที่สนใจศึกษามีหลายกรณี เช่น การกัดกร่อนแบบสม่ำเสมอ (General Corrosion) การกัดกร่อนแบบมุมอับ (Crevice Corrosion) และการกัดกร่อนภายใต้ความเค้น (Stress Corrosion Cracking) เป็นต้น

เทคนิคทางไฟฟ้าเคมีชนิดที่นิยมใช้ศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนของโลหะ ได้แก่ เทคนิคโพเทนชิโอสแตติก และ เทคนิคโพเทนชิโอสแตติก ซึ่งอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้า และ กระแสไฟฟ้าของโลหะตัวอย่างในสารละลายในรูปกราฟ โดยใช้เครื่องโพเทนชิโอสแตตซึ่งจะได้ กราฟมีลักษณะดังรูปที่ 2.4 จากนั้นจึงทำการวิเคราะห์พฤติกรรมการกัดกร่อนของโลหะจากลักษณะกราฟที่ได้

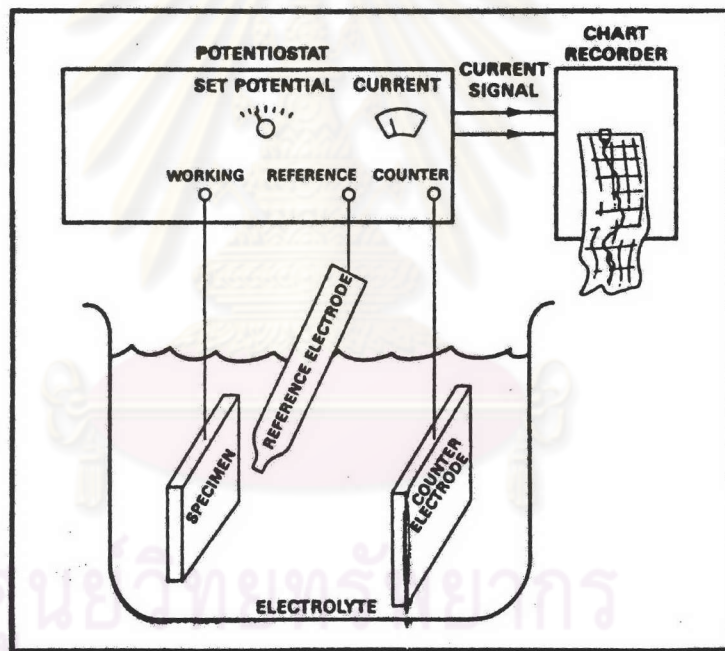


รูปที่ 2.6 ตัวอย่างความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคทางไฟฟ้าเคมีเปรียบเทียบกับการประยุกต์ใช้ทฤษฎีศักย์ไฟฟ้าร่วม [13]

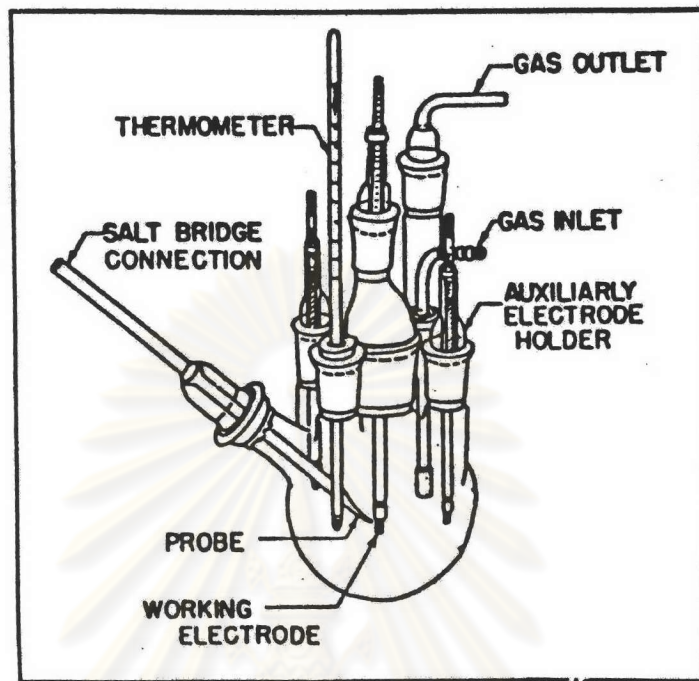
การวัดศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน และอัตราการกัดกร่อน

ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน (Corrosion Potential, E_{corr}) คือ ศักย์ไฟฟ้าที่อัตราการรวมของปฏิกิริยาแอโนดิกทั้งหมดเท่ากับอัตราการรวมของปฏิกิริยาแคโทดิก โดยความหนาแน่นกระแสที่ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนเรียกว่า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (Corrosion Current Density, i_{corr}) ซึ่งถือเป็นตัวบ่งชี้อัตราการกัดกร่อน

การวัดศักย์ไฟฟ้า และกระแสไฟฟ้าขณะเกิดการกัดกร่อน สามารถทำได้โดยใช้เครื่องโพเทนชิโอสแตท (Potentiostat) ซึ่งมีลักษณะการวัดดังรูปที่ 2.7 (ก) และ (ข)



รูปที่ 2.7(ก) ภาพแสดงลักษณะการวัดกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน และ ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน



รูปที่ 2.7(ข) แสดงภาพเซลล์ทดสอบกับเครื่องโพเทนชิโอสแตท

อิเล็กโทรดที่ใช้มี 3 ชนิดคือ

อิเล็กโทรดอ้างอิง (Reference Electrode) คือ Ag/AgCl (3M KCl)

อิเล็กโทรดกระแส (Counter Electrode) คือ แพลทินัม (Pt) หรือ คาร์บอน

อิเล็กโทรดตัวอย่าง (Specimen) คือ ชิ้นงานตัวอย่างที่ต้องการทดสอบ

ค่าศักย์ไฟฟ้าจะวัดจากการวัดเทียบค่าศักย์ไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรดอ้างอิงกับอิเล็กโทรดตัวอย่าง ค่ากระแสไฟฟ้าจะวัดจากการวัดเทียบระหว่างอิเล็กโทรดกระแสดับกับอิเล็กโทรดตัวอย่าง จากค่าศักย์ไฟฟ้าและค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้ เมื่อนำมาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าทั้งสองจะได้อกราฟที่เรียกว่า กราฟเส้นโพลาริเซชัน (Polarization Curve)

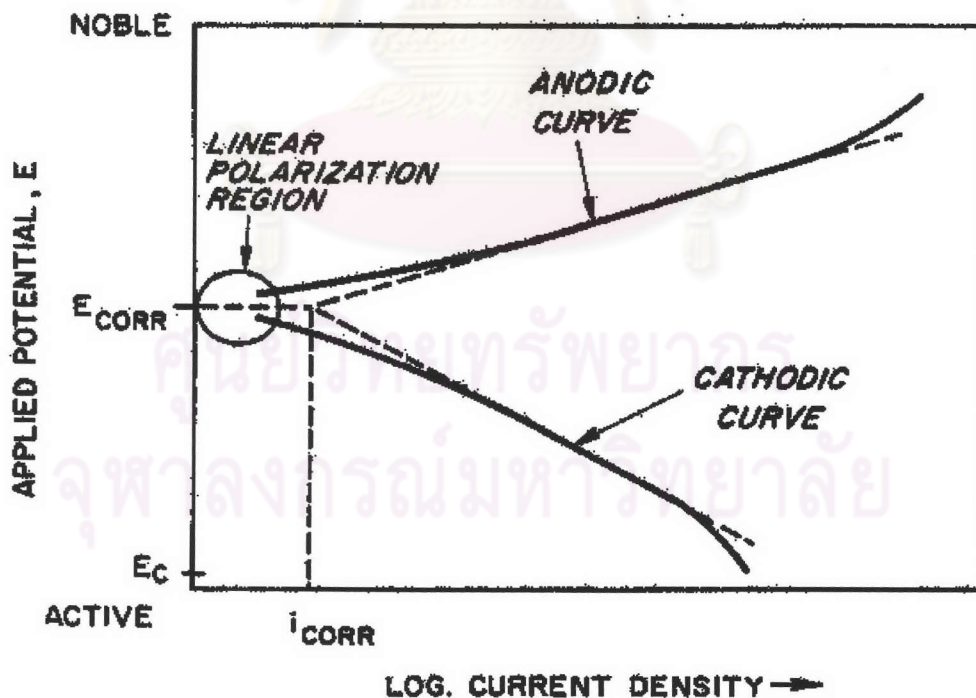
จากรูปที่ 2.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้า และกระแสไฟฟ้าของปฏิกิริยาแอนอดิก และปฏิกิริยาแคโทดิกบนพื้นผิวของโลหะที่กำลังเกิดการกัดกร่อน เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านขั้วไฟฟ้าที่ผิว ความต่างศักย์ของขั้วทั้งสองจะเกิดการเปลี่ยนแปลงดังในเส้นกราฟแอนอดิก (Anodic Curve)

และเส้นกราฟแคโทดิก (Cathodic Curve) ตามลำดับ โดยที่ความต่างศักย์ของแอโนดจะเปลี่ยนค่าไปในทางบวก ส่วนความต่างศักย์ของแคโทดจะเปลี่ยนค่าไปในทางลบ ในลักษณะเช่นนี้แสดงถึงการเกิดโพลาริเซชันของขั้วทั้งสอง [12] สามารถหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนได้จากจุดตัดของเส้นความชันของเส้นกราฟแอโนดและเส้นกราฟแคโทด ดังรูปที่ 2.8

เมื่อทราบค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนแล้วสามารถหาอัตราการกัดกร่อน [15] ได้จาก

$$R_{mpy} = 0.13 i_{corr} e / \rho \quad (2.1)$$

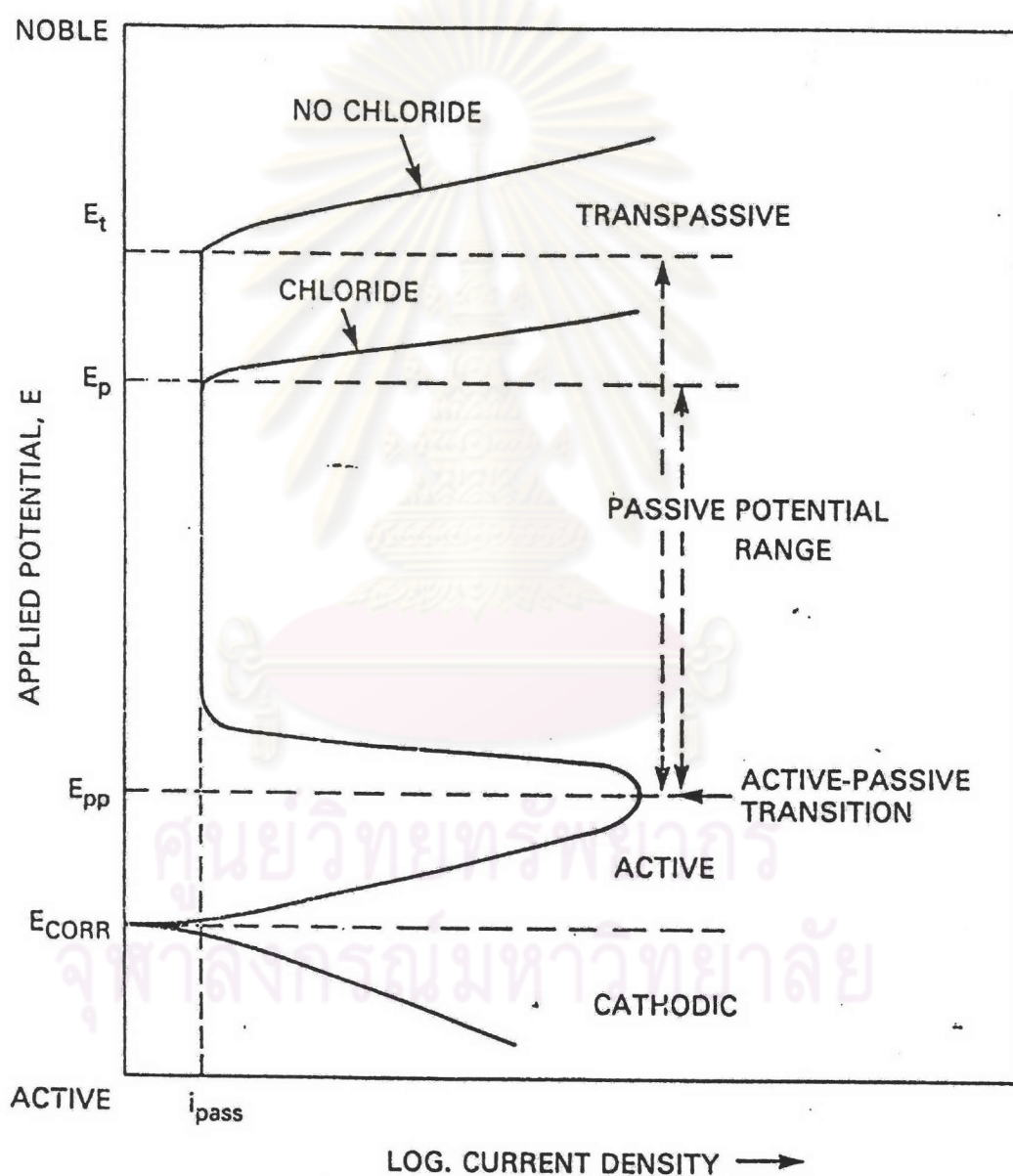
เมื่อ	R_{mpy}	=	อัตราการเกิดการกัดกร่อน (มิลต่อปี)
	i_{corr}	=	ความหนาแน่นกระแสการกัดกร่อน (ไมโครแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร)
	e	=	น้ำหนักกรัมสมมูลย์ของโลหะ
	ρ	=	ความหนาแน่นของโลหะ (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)



รูปที่ 2.8 ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน [16]

เส้นโพลาริเซชัน [15] (Polarization Curve)

การศึกษากลไกพาสซีวิตี (Passivity) ของเหล็กกล้าไร้สนิม ทำการศึกษาโดยอาศัยจากกราฟเส้นโพลาริเซชันเมื่อทำการทดลองต่อจากรูปที่ 2.8 โดยเพิ่มศักย์ไฟฟ้าไปทางโนเบิล (Noble) จาก E_{corr} และบันทึกค่ากระแสที่ได้ จะได้ดังรูปที่ 2.9 ซึ่งเป็นรูปแสดงส่วนประกอบของเส้นโพลาริเซชันและจุดต่างๆ ที่ได้จากกราฟโพลาริเซชันแสดงดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.9 ส่วนต่างๆ ที่สำคัญของเส้นโพลาริเซชัน [10]

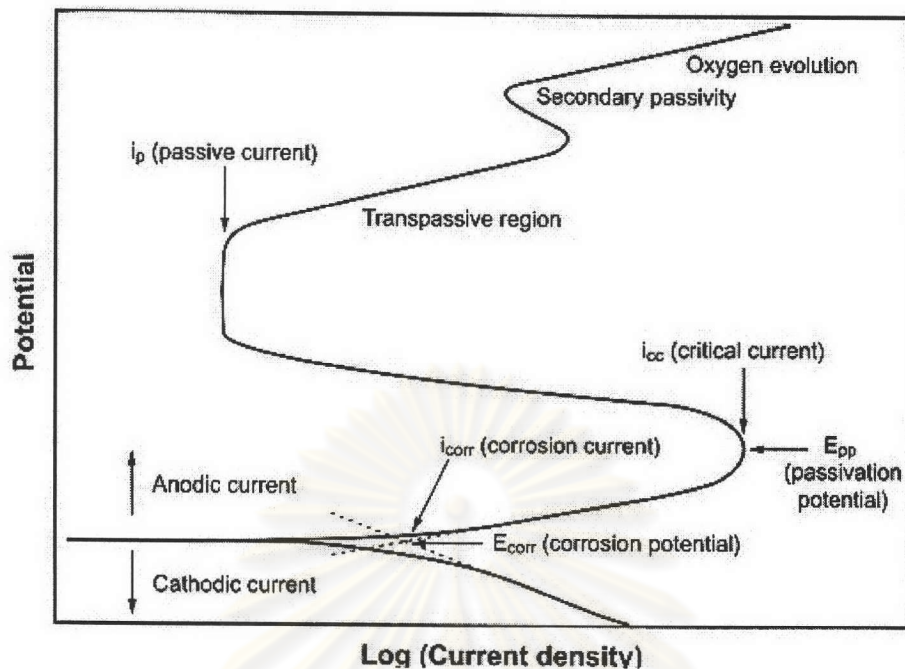
จากกราฟรูปที่ 2.9 ทราบว่าจุดตัดของเส้นกราฟแคโทดิก และเส้นกราฟแอโนดิก คือ ตำแหน่งแสดงค่าศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อนหรือ E_{cor} เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าต่อถึงจุดหนึ่ง กระแสกลับลดลงเนื่องจากเกิดขึ้นฟิล์มพาสซีฟบนผิวโลหะ เรียกค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดว่าเป็นจุดการเปลี่ยนแปลงแอคทีฟ-พาสซีฟ (Active-Passive Transition) และค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าพาสซีเวชันปฐมภูมิ (Primary Passivation Potentials) ใช้สัญลักษณ์ E_{pp} เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าต่อไปกระแสจะเริ่มลดลงจนคงที่ที่ค่าหนึ่งแม้จะเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์ต่อไปความหนาแน่นของกระแสก็ยังคงไม่เปลี่ยนแปลง ช่วงกราฟที่กระแสดังกล่าวเรียกว่าช่วงพาสซีฟ (Passive Zone) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวที่แสดงถึงความทนทานของฟิล์มบนผิวโลหะ ถ้ายังเพิ่มศักย์ไฟฟ้าต่อไปอีกจนถึงค่าหนึ่งที่ชั้นฟิล์มพาสซีฟแตกทำให้กระแสเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เรียกช่วงที่เลยจุดที่ชั้นฟิล์มแตกนี้ว่า ช่วงทรานพาสซีฟ (Transpassive Zone) และเรียกศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้ว่า ศักย์ไฟฟ้าทรานพาสซีฟ ใช้สัญลักษณ์ E_t ศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้เป็นค่าที่โลหะเริ่มกัดกร่อนเฉพาะที่ คือ การกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุม (Pitting Corrosion) ซึ่งหากป้อนศักย์ไฟฟ้าเกินค่า E_t จะเกิดการแตกของชั้นฟิล์มพาสซีฟจุดใหม่เพิ่มขึ้น และชั้นฟิล์มจุดที่แตกเดิมจะมีการขยายตัวของ รูเข็มหรือหลุมใหญ่ขึ้น

เมื่อเปรียบเทียบเส้นโพลาริเซชันที่ได้จากการทดลองของโลหะตัวอย่างในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์ และสารละลายที่มีคลอไรด์พบว่าในสารละลายที่มีคลอไรด์จะให้ค่า E_p หรืออีกนัยหนึ่งเรียกว่า ศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อนแบบรูเข็ม หรือหลุม (Pitting Potential) ใช้สัญลักษณ์ E_p ต่ำกว่า และมีความกว้างช่วงพาสซีฟแคบกว่าเส้นโพลาริเซชันที่ได้จากการทดลองในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์

ตัวแปรที่มีผลต่อเส้นโพลาริเซชันได้แก่ ปริมาณออกซิเจนในสารละลาย อัตราการสแกน อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง ความเข้มข้นของสารละลาย และอัตราการกวาด ตัวแปรต่าง ๆ เหล่านี้มีผลต่อพฤติกรรมกัดกร่อนของชิ้นงานตัวอย่าง

นอกจากนี้หากมีการสแกนศักย์ไฟฟ้ากลับหลังจากศักย์ไฟฟ้าเกินค่า E_t ดังรูปที่ 2.2 (ก) พบว่าเส้นกราฟที่ได้จะไม่กลับตามแนวเดิม แต่จะตัดกับเส้นกราฟเดิมที่จุด E_{pr} ซึ่งเรียกว่าศักย์ไฟฟ้าป้องกัน (Protection Potential) ที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่าค่า E_{pr} โลหะจะไม่เกิดรูเข็มใหม่ และรูเข็มเดิมที่เกิดอยู่เดิมแล้วจะไม่ขยายตัวต่อไป แต่ที่ศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าค่านี้อุณหภูมิจะยังคงขยายตัวต่อไปได้แต่จะไม่มีการแตกของชั้นฟิล์มพาสซีฟเพิ่มขึ้นจนกว่าจะถึงจุด E_t

จุดต่าง ๆ ที่สำคัญจากกราฟเส้นโพลาริเซชัน ที่สามารถนำค่าจากจุดต่าง ๆ เหล่านี้ซึ่งได้จากการทดลองมาทำการสร้างแผนภูมิพอร์เบิร์ต ซึ่งค่าต่าง ๆ ที่ได้จากรูปที่ 2.10 จะสามารถบอกพฤติกรรมต่าง ๆ โลหะที่ทำการทดลองในสภาวะนั้น ๆ ได้



รูปที่ 2.10 ภาพแสดงจุดต่างๆ ที่สำคัญของเส้นโพลาริเซชัน [17]

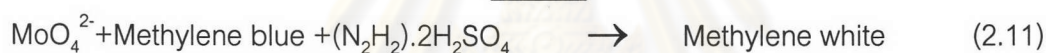
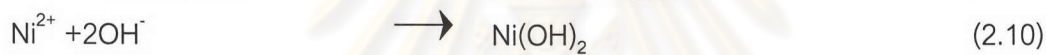
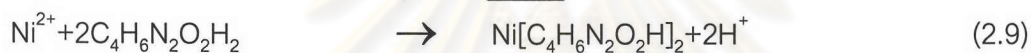
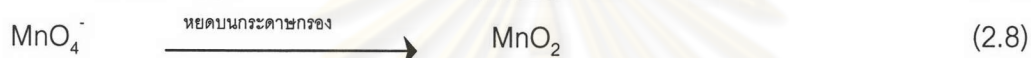
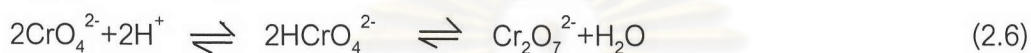
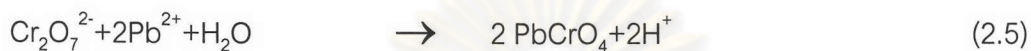
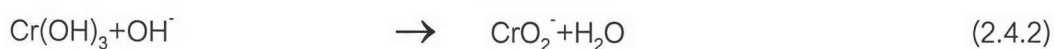
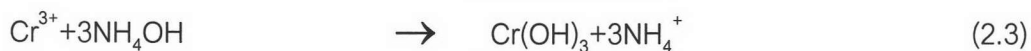
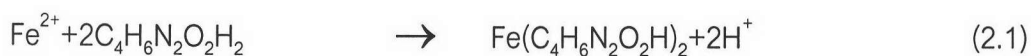
การวิเคราะห์เคมีเชิงคุณภาพ

การวิเคราะห์เคมีเชิงคุณภาพเป็นวิธีการวิเคราะห์สารเคมีที่ไม่ทราบชนิด ที่ปะปนอยู่ในสารที่ตรวจสอบ (Unknown Substances) แต่ไม่ใช่การหาปริมาณสารที่ไม่ทราบนั้น ซึ่งมีด้วยกันหลายวิธีขึ้นอยู่กับชนิดของสารหลัก วิธีที่ใช้หาสารปะปนในสารละลายที่สะดวก และทราบผลได้อย่างรวดเร็วได้แก่ การใช้ตัวรีเอเจนต์ (Reagent) เพื่อเข้าทำปฏิกิริยากับสารที่ต้องการวิเคราะห์โดยสารที่ต้องการวิเคราะห์นั้นจะเกิดสารประกอบตกตะกอน หรือเปลี่ยนสถานะออกซิเดชันซึ่งจะเปลี่ยนเป็นสีต่างๆ ที่เห็นได้ชัดเจน

เนื่องจากกระหว่างการทำการทดลองหาเส้นโพลาริเซชันของโลหะจะมีการแตกตัวเป็นไอออนของธาตุองค์ประกอบโลหะลงในสารละลายที่ใช้ในการทดสอบ จึงต้องทำการวิเคราะห์เคมีเชิงคุณภาพและปริมาณมาใช้ในการตรวจสอบไอออนของโลหะที่เป็นองค์ประกอบหลัก เช่น ถ้าโลหะผสมนั้นเป็นเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ องค์ประกอบหลัก ได้แก่ เหล็ก โครเมียม นิกเกิล แมงกานีส และโมลิบดีนัม การวิเคราะห์ดังกล่าวจะเป็นแนวทางหาเหตุผลทางไฟฟ้าเคมีที่อธิบายความเป็นไปได้ของกลไกที่ทำให้เกิดการกัดกร่อน โดยสารเคมีและวิธีการตรวจสอบที่ใช้ในการตรวจสอบหาไอออนของธาตุ และองค์ประกอบหลักของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์แสดงดังตารางที่ 2.1 [4,5,17] และ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการที่ (2.1) - (2.10)

ตารางที่ 2.1 แสดงรีเอเจนต์ที่ใช้ในการทดสอบไอออนในองค์ประกอบของเหล็กกล้าไร้สนิม ดูเพล็กซ์และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

ไอออน	รีเอเจนต์ที่ใช้ตรวจสอบ	สภาวะการตรวจสอบ	ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น	สมการ
Fe^{2+}	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$	ต่าง	เกิดสารละลายสีแดงของ $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2)_2$	(2.1)
Fe^{3+}	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	กรด	เกิดสารละลายสีฟ้าของ $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	(2.2)
Cr^{3+}	NH_4OH	สารละลายน้ำ	เกิดตะกอนลักษณะเยลลี่สีขาวของ $\text{Cr}(\text{OH})_3$	(2.3)
Cr^{3+}	H_2O_2	ต่าง	เกิดสารละลายสีเหลืองของ CrO_4^-	(2.4.1) (2.4.2) (2.4.3)
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	สารละลายน้ำ	เกิดสารละลายสีเหลืองของ PbCrO_4	(2.5)
CrO_4^-	สารละลายอิ่มตัวของ $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2)_2$	ให้ความร้อนสารละลายจนแห้ง	เกิดการตกตะกอนของ $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2)_2$ เนื่องจากการเปลี่ยน CrO_4^{2-} เป็น $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ จะใช้ H^+	(2.6)
Mn^{2+}	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$	ต่าง	เกิดตะกอนสีดำของ MnO_2	(2.7)
MnO_4^-	กระดาษกรอง	กรดอ่อนหรือกลาง	เกิดสีดำหรือน้ำตาลบนกระดาษกรองเนื่องจากเซลล์โลสจะรีดิวซ์ MnO_4^- กลายเป็น MnO_2	(2.8)
Ni^{2+}	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$	ต่าง	เกิดตะกอนสีแดงของ $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2)_2$ ตะกอนสีขาวอ่อนของ $\text{Ni}(\text{OH})_2$	(2.9) (2.10)
MoO_4^{2-}	เมททีลีนบลู (Methylene Blue) และ $(\text{N}_2\text{H}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$	สารละลายน้ำ	สารละลายสีฟ้าจะจางลงหรือหายไป เนื่องจากเมททีลีนบลู กลายเป็นเมททีลีนไวท์ (Methylene White)	(2.11)



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย