

บทที่ 5

อภิปรายผลการทดลอง

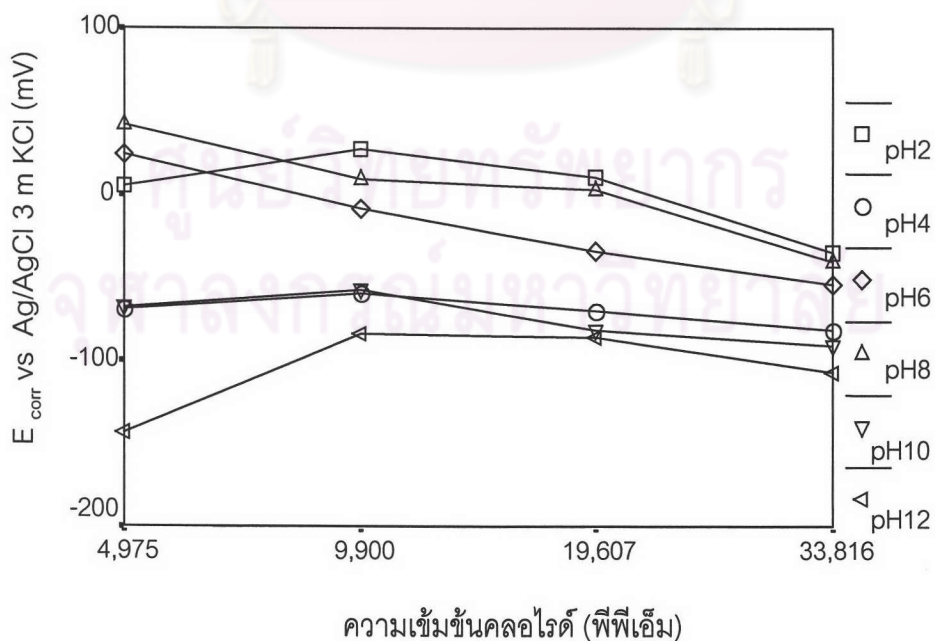
เนื่องจากความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมขึ้นอยู่กับความหนาและความสมบูรณ์ของชั้นฟิล์มพาสซีฟต่อสภาวะแวดล้อมที่สัมผัสตั้งที่กล่าวไว้ในบทที่ 2 ว่าชั้นฟิล์มพาสซีฟสามารถถูกทำลายได้ในสภาวะที่สารละลายมีความเป็นกรด หรือสารละลายปนเปื้อนด้วยคลอไรด์ ดังนั้นในการอภิปรายผลจะแบ่งอภิปรายผลกระทบจากคลอไรด์และค่าพีเอชแยกกัน ดังนี้

5.1 ผลกระทบของคลอไรด์ต่อรูปร่างของแผนภูมิพอร์เบซ์

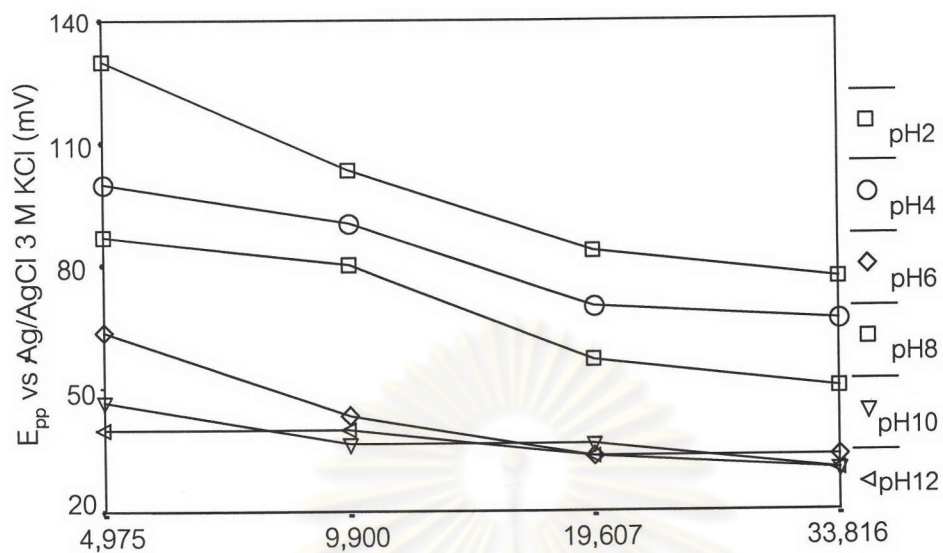
การอภิปรายผลกระทบของคลอไรด์ต่อรูปร่างแผนภูมิพอร์เบซ์ ซึ่งก็คือ ผลกระทบต่อค่า E_{corr} , E_{pp} , E_t และ E_{pr} ดังนั้นจึงสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้า E_{corr} , E_{pp} , E_t และ E_{pr} กับความเข้มข้นของคลอไรด์ ที่ค่าพีเอชต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 5.1 - 5.4

5.1.1 ผลกระทบต่อค่า E_{corr}

พบว่าที่ค่าพีเอชเดียวกันตั้งแต่ 2 ถึง 12 ความเข้มข้นของคลอไรด์ระหว่าง 4,975 ถึง 33,816 พีพีเอ็ม ค่า E_{corr} ไม่สังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจน เมื่อทำการเปรียบเทียบกับเหล็กกล้าไร้สนิม 316L แล้วพบว่า ค่า E_{corr} ของเหล็กกล้าไร้สนิม 316L มีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากที่พีเอชเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 5.1

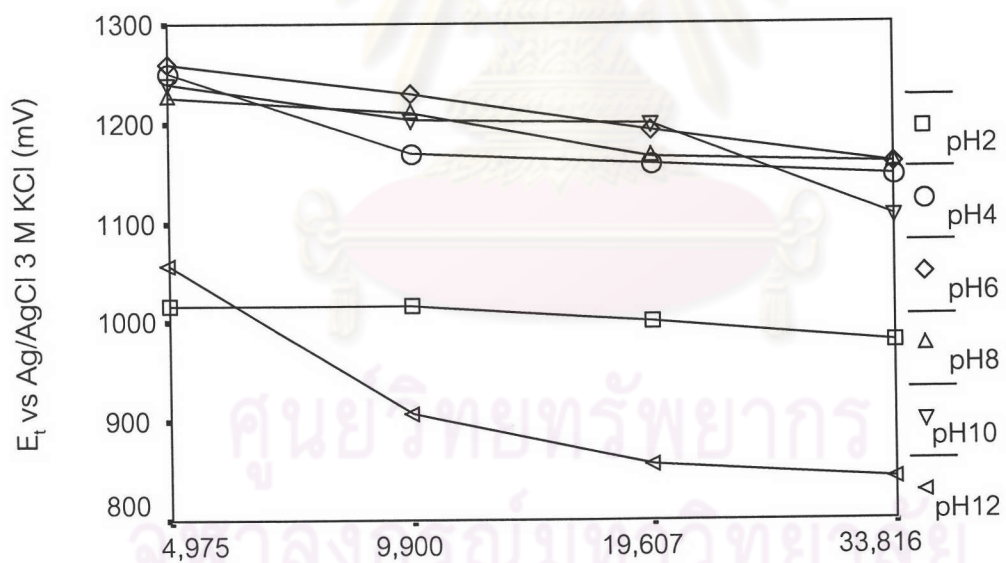


รูปที่ 5.1 ความสัมพันธ์ระหว่าง E_{corr} กับความเข้มข้นของคลอไรด์ ที่ค่าพีเอชต่างๆ



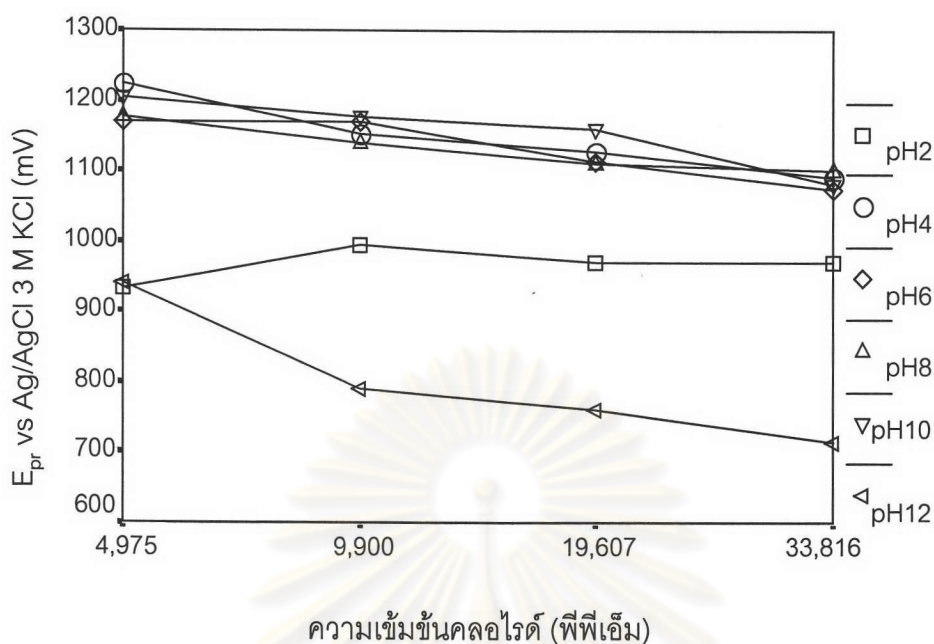
ความเข้มข้นคลอไรด์ (พีพีเอ็ม)

รูปที่ 5.2 ความสัมพันธ์ระหว่าง E_{pp} กับความเข้มข้นของคลอไรด์ ที่ค่าพีเอชต่างๆ



ความเข้มข้นคลอไรด์ (พีพีเอ็ม)

รูปที่ 5.3 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า E_t กับความเข้มข้นของคลอไรด์ ที่ค่าพีเอชต่างๆ



รูปที่ 5.4 ความสัมพันธ์ระหว่าง E_{pr} กับความเข้มข้นของคลอไรด์ ที่ค่าพีเอชต่างๆ

5.1.2 ผลกระทบต่อค่า E_{pp}

พบว่าที่ค่าพีเอชเดียวกันตั้งแต่ 2 ถึง 12 ความเข้มข้นของคลอไรด์ระหว่าง 4,975 ถึง 33,816 พีพีเอ็ม ค่า E_{pp} เปลี่ยนแปลง คือค่า E_{pp} ลดลงเมื่อความเข้มข้นของคลอไรด์สูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 5.2 ส่วนเหล็กกล้าไร้สนิม 316L ค่า E_{corr} และ E_{pp} เปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย

5.1.3 ผลกระทบต่อค่า E_i

ค่าพีเอชเดียวกันในช่วง 2 ถึง 12 ความเข้มข้นของคลอไรด์ระหว่าง 4,975 ถึง 33,816

พีพีเอ็ม พบว่าช่วงพีเอช 4 ถึงพีเอช 12 มีผลให้ค่า E_i ของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ ลดต่ำลงเมื่อความเข้มข้นของคลอไรด์สูงขึ้น ยกเว้นที่พีเอช 2 ค่า E_i มีค่าไม่เปลี่ยนแปลง แต่ที่พีเอช 12 ลดลงมากดังแสดงในรูปที่ 5.3 เมื่อพิจารณาจากแผนภูมิพอร์เบซีโครเมียมบริสุทธิ์ตั้งแต่พีเอช 12 พบว่าออกไซด์ของโครเมียมไม่มีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ [13] ซึ่งจากการทดลองก็สอดคล้องกับการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ ส่วนเหล็กกล้าไร้สนิม 316L ค่า E_i ลดลง เมื่อความเข้มข้นของคลอไรด์เพิ่มขึ้น

ดังที่กล่าวไว้ในบทที่ 2 แล้วว่าความต้านทานต่อการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมขึ้นอยู่กับชั้นฟิล์มพาสซีฟ ซึ่งมีโครงสร้างเป็นออกไซด์ไฮดรอกไซด์หรือออกซีไฮดรอกไซด์ที่มีความเสถียรสูง มีความสามารถในการละลายต่ำและมีค่าความนำไฟฟ้าไอออนิก (Ionic Conductivity) ต่ำ การที่มี

คลอไรด์อยู่ในสารละลายจะเข้าไปปฏิสัมพันธ์กับชั้นฟิล์มพาสซีฟ โดยกลไกของการเข้าไปทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของชั้นฟิล์มพาสซีฟยังคงมีการศึกษากันอยู่ แต่มีผู้เสนอกฎที่อาจเป็นไปได้ดังนี้

- การดูดซับคลอไรด์ไอออนบนชั้นฟิล์มภายใต้สนามไฟฟ้าแรงสูง และเข้าไปแทนที่โมเลกุลของน้ำโดยไปเชื่อมกับแคทไอออนที่เป็นโลหะมีผลทำให้แรงดึงผิวมีค่าลดลงทำให้แคทไอออนในชั้นฟิล์มละลายลงสู่สารละลายได้ง่ายขึ้น [25]

- การก่อตัวในรูปของโลหะ (M) คลอไรด์ในรูปของ MCl_3 ที่รอยต่อระหว่างผิวของชั้นฟิล์มกับสารละลายแล้วละลายกลับลงสู่สารละลายอีกครั้งในรูปของ M^+ และ Cl^- [26]

พบว่าความเข้มข้นของคลอไรด์สูงขึ้น จะมีผลต่อการลดลงของค่า E_p ของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ ที่ค่าพีเอชสูงขึ้น ซึ่งอาจเป็นเพราะมีปริมาณคลอไรด์ไอออนเข้าไปปฏิสัมพันธ์กับชั้นฟิล์มพาสซีฟมากขึ้นตามกลไกที่อธิบายไว้ข้างบน ส่งผลทำให้ชั้นฟิล์มพาสซีฟมีโอกาสถูกทำลายได้เพิ่มขึ้นที่ค่าพีเอชสูงขึ้น

จากแผนภูมิพอร์เบตต์แสดงในรูปที่ 4.11-4.14 และรูปที่ 5.3 พบว่าคลอไรด์มีผลต่อการลดลงของค่า E_p ของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ ที่ความเข้มข้นของคลอไรด์ ระหว่าง 4,975 ถึง 33,816 พีพีเอ็ม พบว่าค่า E_p จะลดลง ที่ค่าพีเอช ใด ๆ ชั้นฟิล์มพาสซีฟสามารถถูกทำลายที่ระดับความเข้มข้นของคลอไรด์เริ่มต้นที่ระดับหนึ่ง อย่างไรก็ตามเพื่อสนับสนุนข้อคิดเห็นดังกล่าวควรต้องมีการศึกษาเพิ่มเติม โดยควรศึกษาช่วงความเข้มข้นของคลอไรด์ที่แคบลง

5.1.4 ผลกระทบต่อค่า E_{pr}

พบว่าที่ค่าพีเอชของสารละลายเดียวกัน ค่า E_{pr} มีแนวโน้มลดลง เช่นเดียวกับค่า E_p ลดลงเมื่อความเข้มข้นของคลอไรด์สูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 5.4

พบว่าที่ระดับความเข้มข้นของคลอไรด์ 4,975 ถึง 33,816 พีพีเอ็ม ชั้นฟิล์มพาสซีฟมีความสมบูรณ์ตลอดช่วงระหว่าง E_{pp} กับ E_p (ดูรูปที่ 4.11 และ 4.12) ชั้นฟิล์มพาสซีฟของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ มีความสมบูรณ์ในช่วงพีเอช 6 ถึง 8 และไม่มีผลการกัดกร่อนแบบสม่ำเสมอในพีเอช 6 ถึง 8 ความไม่สมบูรณ์ของชั้นฟิล์มพาสซีฟ และที่เกิดการกัดกร่อนแบบรูเข็มตลอดช่วงค่าความเป็นกรดระหว่าง 2 ถึง 12 (ดูรูปที่ 4.13 และ 4.14) โดยพื้นที่ความไม่สมบูรณ์ของชั้นฟิล์มพาสซีฟจะเพิ่มมากขึ้นเมื่อค่าพีเอชสูงขึ้น

5.2 ผลกระทบของค่าความเป็นกรดต่อรูปร่างแผนภูมิพอร์เบซ

5.2.1 ผลกระทบต่อค่า E_{corr}

จากผลการทดลองในรูปที่ 5.1 พบว่าค่าพีเอชระหว่าง 2 ถึง 12 ค่า E_{corr} ของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ ไม่แตกต่างกันมาก

5.2.2 ผลกระทบต่อค่า E_{pp}

พบว่าในช่วงพีเอช 2 ถึง 12 ค่า E_{pp} ไม่สังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลง ส่งผลให้พื้นที่การกัดกร่อนแบบสม่ำเสมอไม่มีการเปลี่ยนแปลง

5.2.3 ผลกระทบต่อค่า E_t

ค่า E_t มีค่าเพิ่มขึ้นจากค่าพีเอช 2 ถึง 4 และลดลงที่พีเอช 12 ส่งผลให้พื้นที่พาสซีวดี และพื้นที่ของชั้นฟิล์มสุมบูรณ์ลดลง

พบว่าค่า E_t ต่ำสุดที่ค่าพีเอช 12 อาจเนื่องจากชั้นพาสซีฟฟิล์มมีความสามารถในการสร้างชั้นฟิล์มแทนชั้นฟิล์มที่ถูกทำลายในระหว่างการทำโพลาริเซชันด้านแอโนดิกได้ยากขึ้นเมื่อปริมาณไฮโดรเจนไอออนมาก เนื่องจากกระบวนการสร้างฟิล์มพาสซีฟเป็นกระบวนการจัดโปรตอนออกจากรูน้ำ (Deprotonization) [2] พบว่าค่า E_t มีแนวโน้มลดลงที่ค่าพีเอชตั้งแต่ 4 ถึง 12

5.2.4 ผลกระทบต่อค่า E_{pr}

ค่า E_{pr} มีค่าเพิ่มขึ้นจากค่าพีเอช 2 ถึง 4 และลดลงที่พีเอช 12 และส่งผลเช่นเดียวกันกับค่า E_t

5.3 การละลายของโลหะลงสู่สารละลาย

5.3.1 การละลายของไอออนโลหะในช่วง E_{corr}

จากการทดลองสามารถตรวจพบเพียงเฟอร์ริกไอออน (Fe^{3+}) ที่ความเข้มข้นของคลอไรด์ 33,816 พีพีเอ็ม ทั้งนี้เนื่องจากชั้นฟิล์มพาสซีฟมีความเสถียรสูงที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำ จึงมีอัตราการละลายของไอออนลงสู่สารละลายน้อยมาก

5.3.2 การละลายของไอออนโลหะในช่วง E_t

ผลการตรวจสอบไอออนในสารละลายช่วงการกัดกร่อนแบบรูเข็ม พบว่าในช่วงความเข้มข้นของคลอไรด์ 4,975 ถึง 33,816 พีพีเอ็ม ในช่วงพีเอช 2 ถึง 12 ตรวจพบไอออนเฟอร์ริกไอออน (Fe^{3+}) โครมิกไอออน (Cr^{3+}) และ นิกเกิลล์ไอออน (Ni^{2+}) ที่พีเอช 2 ความเข้มข้นของคลอไรด์ 19,607 และ 33,816 พีพีเอ็ม ตรวจพบเฉพาะโมลิบเดตไอออน (MoO_4^{2-}) และตรวจพบเฉพาะโมโนโครเมตไอออน (CrO_4^{2-}) ที่ความเข้มข้นของคลอไรด์ 33,816 พีพีเอ็ม พีเอช 2 จากผลการทดลองอาจกล่าวได้ว่าโลหะที่จะละลายจากโลหะลงสู่สารละลายในสภาวะที่มีคลอไรด์ผสมอยู่

ในสารละลายเรียงลำดับก่อนไปถึงหลังสุด ได้แก่ เหล็ก โครเมียม นิกเกิล และ โมลิบดีนัม ตามลำดับ

5.4 การเปรียบเทียบแผนภูมิพอร์เบซท์เหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์กับแผนภูมิพอร์เบซท์ของโลหะผสม Fe-Cr-Ni ที่ได้จากการคำนวณ

พบว่ารูปร่างแผนภูมิพอร์เบซท์ของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ ที่ความเข้มข้นของคลอไรด์ 4,975 พีพีเอ็ม มีแนวโน้มสอดคล้องกับแผนภูมิพอร์เบซท์ที่ได้จากการคำนวณของสปีชีส์เหล็กมากที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 2.6 โดยพบว่าในช่วงที่สารละลายที่มีความเป็นกรดจะมีพื้นที่การกัดกร่อนแบบสม่ำเสมอออกกว้าง เหมือนกันและที่ค่าพีเอช 2 พบว่าค่า E_p ของแผนภูมิที่ได้จากการทดลองมีค่าต่ำกว่าที่ค่าพีเอชสูง ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะในแผนภูมิที่ได้จากการคำนวณที่ระบุว่าที่ค่าพีเอช 2 เพอร์ริส และเพอร์ริกอออนมีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ จึงทำให้ค่า E_p ต่ำเนื่องจากที่ค่าพีเอช 2 ผิวโลหะ ณ บริเวณที่ชั้นฟิล์มพาสซีฟที่ถูกทำลายจะมีการสร้างขึ้นมาทดแทนได้ยาก ส่วนค่า E_p ที่ได้จากการทดลองในช่วงค่าพีเอช ระหว่าง 4 ถึง 12 มีผลสอดคล้องกับเส้นแบ่งระหว่างเฟส Fe_2O_3 กับ FeO_4^{2-} อย่างไรก็ตามค่าที่ได้บนเส้นกราฟจากการทดลองและจากการคำนวณแตกต่างกัน ทั้งนี้อาจเป็นเพราะสภาวะที่ตั้งสมมุติฐานและที่กำหนดใช้ในการคำนวณต่างจากสภาวะการทดลองมาก

5.5 ผลของคลอไรด์ต่ออัตราการกัดกร่อน

ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนหาได้จากหลักการของสมการทาเฟล (Tafel Equation) ในที่นี้ใช้โปรแกรมลิเนียร์รีเกรสชัน (Linear Regression Program) ซึ่งมีวิธีการหาโดยกำหนดตำแหน่ง 2 จุดบนบนเส้นโค้งโพลาริเซชันแล้วใช้คำสั่งทำลิเนียร์รีเกรสชัน โปรแกรมจะทำการคำนวณเส้นตรงระหว่างจุด 2 จุด ที่กำหนดในภาคผนวก ๑ ดังรูปที่ ๑.1 ซึ่งแสดงจุดตัดระหว่างเส้นความชันของเส้นกราฟช่วงที่เกิดปฏิกิริยาแอโนด และเส้นความชันของเส้นกราฟช่วงที่เกิดปฏิกิริยาแคโทด โดยที่จุดตัดนี้จะสามารถหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน และค่ากระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนได้

ในกรณีที่มีการเปลี่ยนแปลงจากกระแสช่วงพาสซีฟไปเป็นกระแสช่วงทรานพาสซีฟอย่างรวดเร็วจะกำหนดให้จุดดังกล่าวเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเซิม ดังแสดงในรูปที่ ๑.2 และ ๑.3 ในภาคผนวก ๑

ส่วนค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มที่ผิวนั้น สามารถหาได้จากการนำข้อมูลช่วงพาสซีฟมาทำการคำนวณเพื่อหาค่าเฉลี่ย ในที่นี้ใช้โปรแกรมคำนวณจากเครื่องโพเทนชิโอสแตททำการคำนวณเพื่อหาค่าเฉลี่ย

การคำนวณอัตราการกัดกร่อน (R_{mpy})

สามารถคำนวณหาอัตราการกัดกร่อนได้จาก

$$R_{mpy} = [0.13 * I_{corr} * e] / \rho$$

เมื่อ	R_{mpy}	คือ	อัตราการเกิดการกัดกร่อน(มิลต่อปี)
	I_{corr}	คือ	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (ไมโครแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร)
	e	คือ	น้ำหนักกรัมสมมูลย์ของโลหะ ในที่นี้คือ 27.92
	ρ	คือ	ความหนาแน่นของโลหะ ในที่นี้คือ 7.87 กรัมต่อลบ.ซม.

อัตราการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์แปรผันตรงกับความเข้มข้นของคลอไรด์ โดยเมื่อความเข้มข้นของคลอไรด์เพิ่มขึ้น อัตราการกัดกร่อนสูงขึ้น และแปรผกผันกับค่าพีเอช ยกเว้นพีเอช 12 ดังแสดงในตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 ค่าอัตราการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่ความเข้มข้นของคลอไรด์ต่างกัน

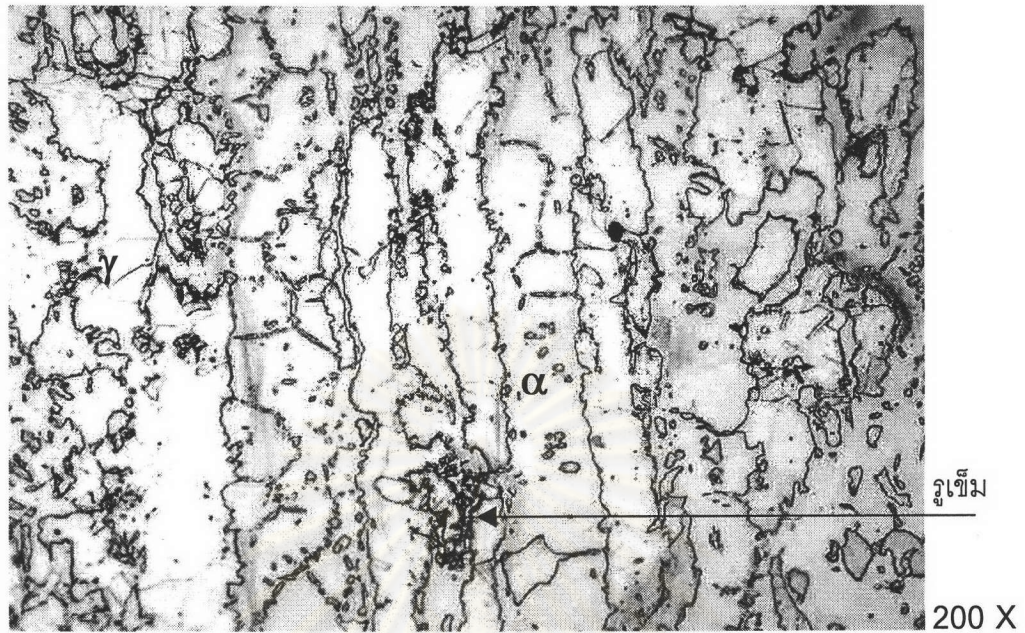
ความเข้มข้นของคลอไรด์ (พีพีเอ็ม)	ค่าความเป็นกรด ต่าง	อัตราการกัดกร่อน (mpy)
0	2	4.9E-02
	4	7.7E-03
	6	2.1E-01
	8	1.4E-06
	10	7.2E-03
	12	2.8E-03
4,975	2	2.4E-01
	4	2.9E-02
	6	3.4E-02
	8	1.4E-01
	10	1.7E-01
	12	1.6E-01

ตารางที่ 5.1(ต่อ) ค่าอัตราการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่ความเข้มข้นของคลอไรด์
ต่างกัน

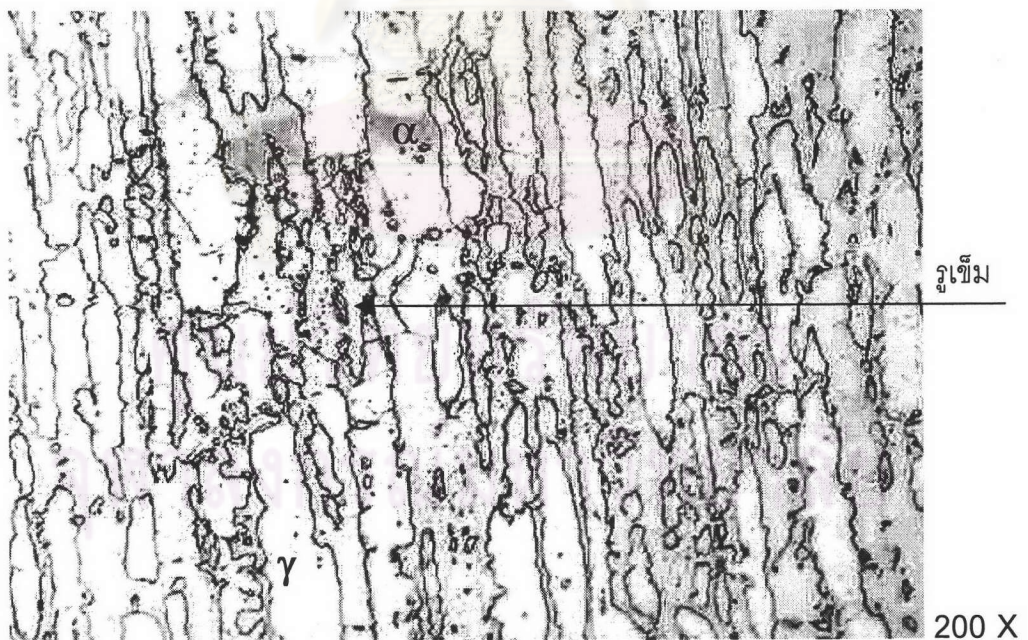
ความเข้มข้นของคลอไรด์ (พีพีเอ็ม)	ค่าความเป็นกรด - ต่าง	อัตราการกัดกร่อน (mpy)
9,900	2	1.7E-01
	4	3.9E-01
	6	8.3E-02
	8	3.4E-02
	10	2.7E-01
	12	7.2E-02
19,607	2	2.3E-01
	4	7.3E-02
	6	2.5E-01
	8	4.3E-01
	10	8.1E-02
	12	6.5E-02
33,816	2	1.1E-01
	4	1.7E-01
	6	2.7E-01
	8	1.8E-01
	10	2.9E-02
	12	1.0E-01

ศูนย์วิทยุทางการแพทย์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

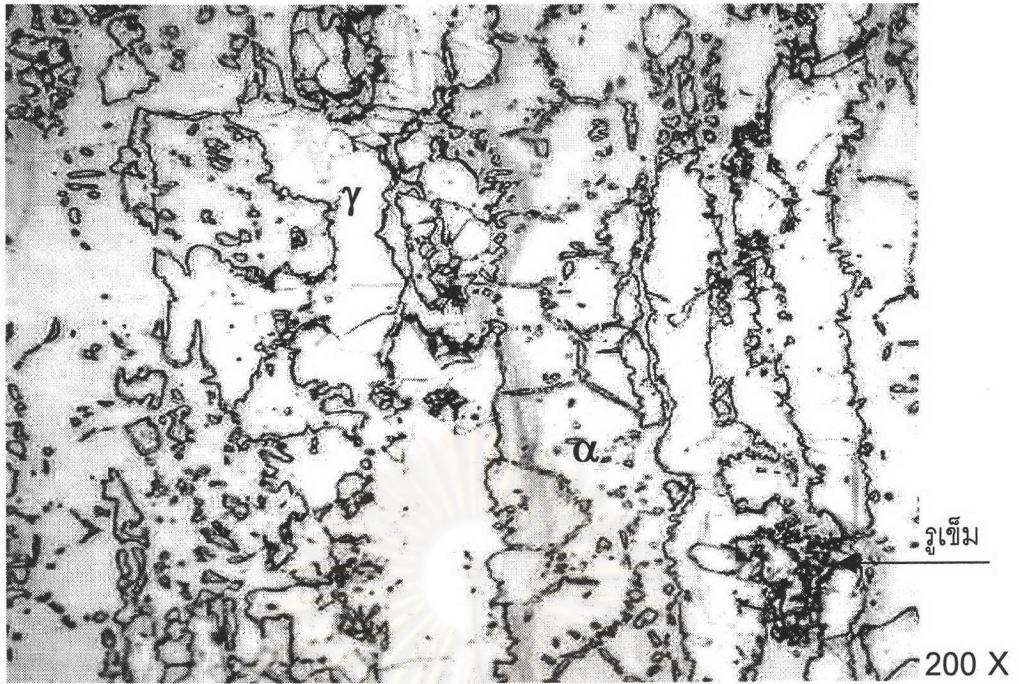
5.6 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคที่เกิดการกัดกร่อน



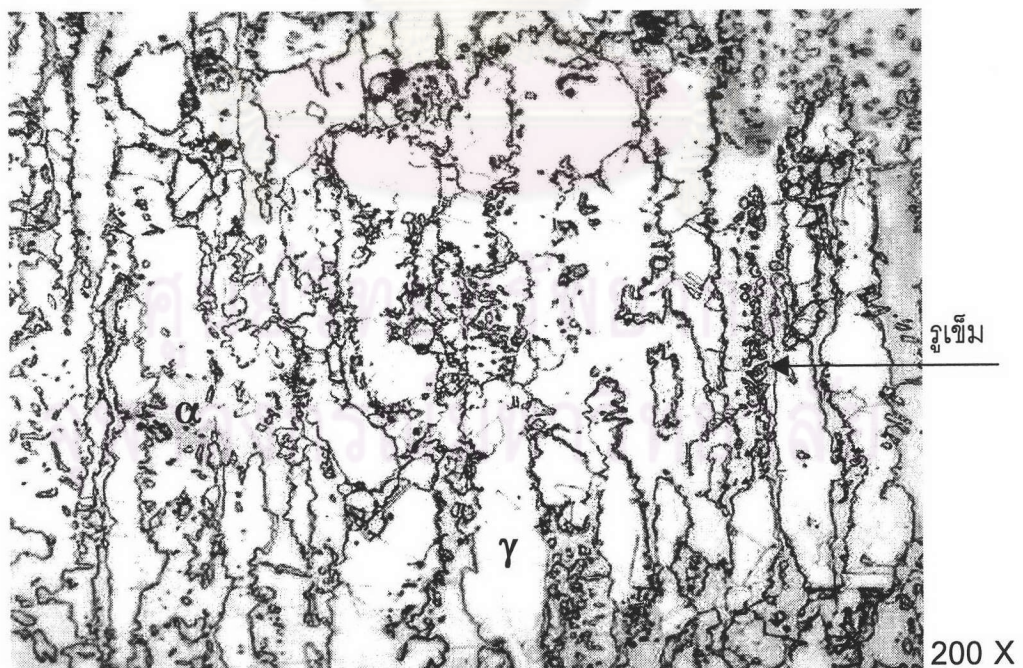
รูปที่ 5.5 แสดงโครงสร้างจุลภาคเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่เกิดการกัดกร่อน
ที่เฟสออกสเตนไนต์พีเอช 2 ความเข้มข้นของคลอไรด์ 4,975 พีพีเอ็ม



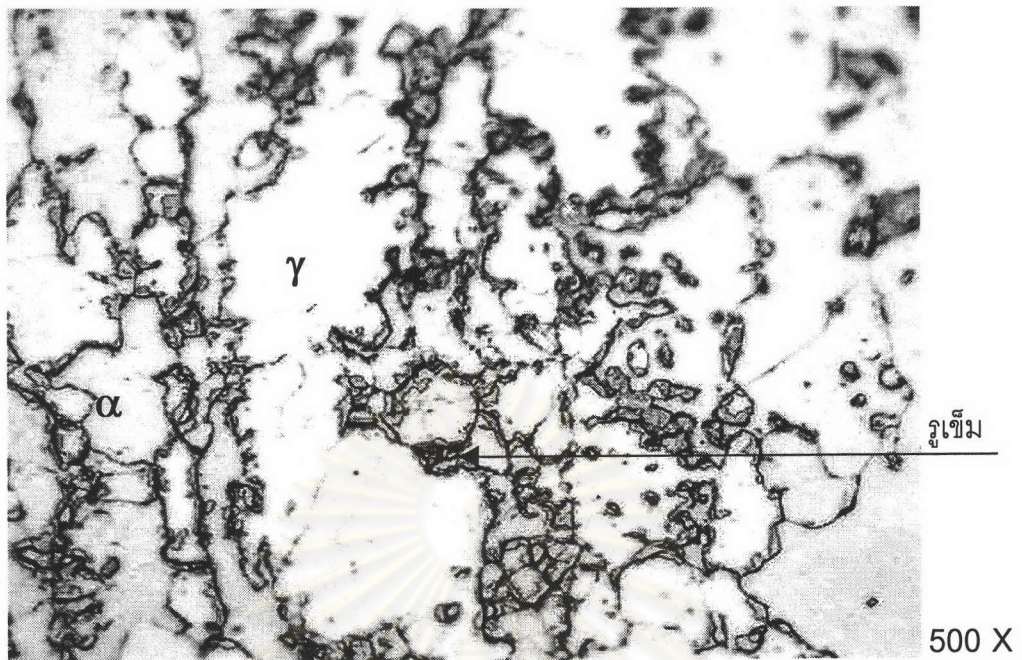
รูปที่ 5.6 แสดงโครงสร้างจุลภาคเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่เกิดการกัดกร่อน
ที่เฟสออกสเตนไนต์พีเอช 12 ความเข้มข้นของคลอไรด์ 4,975 พีพีเอ็ม



รูปที่ 5.7 แสดงโครงสร้างจุลภาคเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่เกิดการกัดกร่อน
ที่เฟสออสเทนไนต์พีเอช 2 ความเข้มข้นของคลอไรด์ 33,816 พีพีเอ็ม



รูปที่ 5.8 แสดงโครงสร้างจุลภาคเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ที่เกิดการกัดกร่อน
ที่เฟสออสเทนไนต์พีเอช 12 ความเข้มข้นของคลอไรด์ 33,816 พีพีเอ็ม



รูปที่ 5.9 แสดงการกักร่องแบบรูเข็มของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ซึ่งขยายจาก
ชิ้นงานทดสอบที่พีเอช 2 ความเข้มข้นของคลอไรด์ 33,816 พีพีเอ็ม

ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าไร้สนิมดูเพล็กซ์ในช่วงทรานพาสซีฟซึ่งเกิดการกักร่องแบบรูเข็ม ที่พีเอช 2 และ 12 ความเข้มข้นของคลอไรด์ 4,975 และ 33,816 พีพีเอ็ม ดังรูปที่ 5.5 ถึง 5.9 แสดงให้เห็นว่าเกิดการกักร่องแบบรูเข็มที่โครงสร้างออกสเตนไนต์มากกว่าโครงสร้างเฟอร์ไรต์ มีผลมาจากธาตุผสมโครเมียมซึ่งเป็นธาตุที่สำคัญของโครงสร้างฟิล์มพาสซีฟของเหล็กกล้าไร้สนิมละลายในเฟอร์ไรต์มากกว่าออกสเตนไนต์ ดังนั้นโครเมียมจึงเพิ่มเสถียรภาพฟิล์มของเฟอร์ไรต์ จึงทำให้โครงสร้างของเฟอร์ไรต์เกิดการกักร่องน้อยกว่าโครงสร้างของออกสเตนไนต์ และสังเกตพบว่าการกักร่องจะเกิดมากขึ้นเมื่อความเข้มข้นของคลอไรด์สูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 5.5 ถึง รูปที่ 5.9 ตามลำดับ