บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญของงานวิจัย

แผนภูมิพอร์เบซ์ หรือที่รู้จักกันในอีกชื่อหนึ่งว่า แผนภูมิความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าและค่าพีเอช (Potential-pH) ถูกคิดค้นขึ้นโดย ศาสตราจารย์ ดร. Marcel Pourbaix [1] เมื่อปี คศ.1938 เพื่อนำมาใช้แสดงสภาวะสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์หรือสมดุลทางไฟฟ้าเคมีของปฏิกิยาระหว่างโลหะบริสุทธิ์กับสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายหลักที่ค่าพีเอชต่างๆและศักย์ไฟฟ้าระหว่างโลหะกับน้ำด้วยกราฟทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้สำหรับทำนายพฤติกรรมการกัดกร่อนของโลหะ ภายในแผนภูมิจะแสดงสมดุลของปฏิกิริยาซึ่งแบ่งด้วยเส้นกราฟ โดยแกนตั้งจะแสดงค่าศักย์ไฟฟ้าระหว่างโลหะกับสารละลาย (Metal Solution Potential) ส่วนแกนนอนจะแสดงค่าพีเอชของสารละลาย

แรกเริ่ม Pourbaix สร้างแผนภูมิจากข้อมูลอิเลคโตรโพเทนเชียลของสารทั้งหมดที่อยู่ในระบบแล้วนำมาสร้างสมการของปฏิกิริยาที่อาจเป็นไปได้จากนั้นจึงทำการคำนวณให้อยู่ในรูปความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าและค่าพีเอชของปฏิกิริยาที่เสถียรที่สุด โดยนำความสามารถในการละลายของอิออนของโลหะและสารประกอบชนิดต่างๆของโลหะหรืออีกนัยหนึ่ง คือค่าคงที่สมดุลของการละลาย หลังจากนั้นได้มีการปรับปรุงวิธีการคำนวณให้มีความง่ายขึ้น โดยสามารถสร้างขึ้นจากสมการของเนอร์ส ดังสมการที่ 1.1

$$E = E^0 + 2.3\ RT/nF\ [\log a_{ox}/a_{re}] \qquad (1.1)$$

เมื่อ E = ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของปฏิกิริยา

E^0 = ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของปฏิกิริยา

a_{ox} = ค่าแอคติวิตี้ (activity)ของตัวออกซิไดซ์

a_{re} = ค่าแอคติวิตี้ของตัวรีดิวซ์

n = จำนวนอิเล็กตรอนของปฏิกิริยา

F = ค่าคงที่ฟาราเดย์

แผนภูมิพอร์เบซ์ จะแสดงพื้นที่แตกต่างกัน 3 บริเวณ [2] ได้แก่

1. โลหะเสถียร (Immunity) หมายถึง บริเวณที่โลหะบริสุทธิ์มีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ และถือกันว่าไม่เกิดการกัดกร่อน

2. การกัดกร่อน (Corrosion) หมายถึง บริเวณที่อิออนของโลหะมีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ และโลหะจะถูกกัดกร่อน

3. พาสซิวิตี้ (Passivity) หมายถึง บริเวณที่สารประกอบที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างโลหะกับสารจากสิ่งแวดล้อมมีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์

การนำแผนภูมิพอร์เบซ์ ไปใช้งานโดยหลัก ๆ มีดังต่อไปนี้ [3]

1. ทำนายทิศทาง (Spontaneous Direction) ของปฏิกิริยา

2. ประเมินผลิตภัณฑ์จากการกัดกร่อน (Corrosion Product)

3. ทำนายการเปลี่ยนแปลงของสิ่งแวดล้อมเพื่อป้องกัน หรือลดการกัดกร่อน

4. ประยุกต์ใช้ในงานอุตสาหกรรม เช่น hydrometallurgy , กระบวนการเคลือบโดยไม่ใช้ไฟฟ้า และ เซลเชื้อเพลิง เป็นต้น

อย่างไรก็ตาม แผนภูมิพอร์เบซ์ ยังมีข้อจำกัดที่สำคัญ [4] ได้แก่

1. แผนภูมิส่วนใหญ่สร้างขึ้นในสภาวะสมดุลแต่ปัญหาที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่มักไม่อยู่ในสภาวะสมดุลกล่าวคือ มักมีสภาวะเคลื่อนไหวซึ่งทำให้การนำแผนภูมิไปใช้ได้ผลที่คลาดเคลื่อน นอกจากนั้นการทำแผนภูมิยังไม่คำนึงถึงกลไกของปฏิกิริยา ซึ่งทำให้ไม่อาจบอกอัตราการกัดกร่อนได้

2. แผนภูมิที่ตีพิมพ์เผยแพร่ส่วนใหญ่เป็นการสร้างจากโลหะบริสุทธิ์ในสารละลายอย่างง่ายไม่ซับซ้อน แต่ในสภาวะจริงมักเป็นโลหะผสมและสารละลายซับซ้อน

3. ค่าพีเอชที่ปรากฏบนแผนภูมิไม่ใช่ค่าพีเอชของสารละลายเฉลี่ยรวม (Bulk Solution) แต่เป็นค่าพีเอชของสารละลายที่สัมผัสกับผิวโลหะ เช่น ในหลุม (Pit) หรือ ภายใต้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยา ณ บริเวณที่มีรูพรุน เป็นต้น

4. โลหะในพื้นที่ของพาสซิวิตี้อาจได้รับการปกป้องอย่างดีหรือไม่ก็ได้ขึ้นอยู่กับระดับความสมบูรณ์ (Degree of Perfection) ของชั้นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการกัดกร่อนหรือฟิล์มพาสซีพที่ปกคลุม ซึ่งแผนภูมิไม่สามารถทำนายประสิทธิภาพของฟิล์มพาสซีพที่เกิดบนผิวอิเลคโทรด [5]

5. ความถูกต้องของแผนภูมิจากวิธีคำนวนขึ้นอยู่กับความถูกต้องและความครบถ้วนของข้อมูลเบื้องต้นซึ่งส่วนใหญ่ไม่ครบถ้วนและมักมีการเปลี่ยนแปลงอยู่เสมอ [6]

การสร้างแผนภูมิพอร์เบซ์ของโลหะผสมด้วยการคำนวนทางเทอรโมไดนามิกส์มีข้อยุ่งยากเนื่องจากโลหะผสมประกอบด้วยธาตุหลายชนิดและเกิดเฟสได้ต่างกันขึ้นอยู่กับกระบวนการผลิตและหากนำโลหะนั้นไปใช้งานกับสารละลายที่มีความซับซ้อน การสร้างแผนภูมิด้วยวิธีการคำนวณ

จะต้องใช้ข้อมูลเป็นจำนวนมากและต้องใช้ข้อสมมุติฐานหลายประกาซึ่งมีผลทำให้แผนภูมิที่ได้อาจมีความคลาดเคลื่อน สูงดังนั้นจึงได้มีการนำเทคนิคโพลาไรเซชั่นมาช่วยในการสร้างแผนภูมิพอร์เบซ์ ซึ่งจะทำให้ได้ค่าใกล้เคียงความเป็นจริงมากกว่าการคำนวนทางเทอร์โมไดนามิกส์มาก เพราะสามารถสร้างจากสภาวะที่แท้จริงของโลหะผสมและสารละลาย อย่างไรก็ตามเพื่อให้เข้าใจพฤติกรรมของโลหะผสมในสารละลายที่สนใจที่สภาวะความเป็นกรดและศักย์ไฟฟ้าต่างๆได้ดียิ่งขึ้น ควรทำการตรวจสอบทางเคมี เพื่อหาอิออนในสารละลายและตรวจสอบชั้นฟิล์มพาสซีพบนผิวโลหะ และนำผลที่ได้มาประกอบในการอธิบายแผนภูมิที่ได้จากการทดลองด้วยเทคนิคโพลาไรเซชั่น และเปรียบเทียบผลที่ได้จากการคำนวณ

เหล็กกล้าไร้สนิมเป็นโลหะผสมที่มีการนำไปใช้งานอย่างกว้างขวาง เพราะมีคุณสมบัติต้านทานการกัดกร่อนที่ดี อย่างไรก็ตามภายใต้สภาวะที่สารละลายมีคลอไรด์ปนเปื้อนซึ่งมักพบเสมอนั้น เหล็กกล้าไร้สนิมมักจะถูกกัดกร่อนในลักษณะใดลักษณะหนึ่งเสมอโดยเฉพาะการกัดกร่อนแบบเฉพาะที่ [7] ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณคลอไรด์ที่ปนเปื้อนและความเป็นกรดของสารละลาย แต่การศึกษาอิทธิพลของคลอไรด์ที่มีต่อการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมยังศึกษาอยู่ในช่วงความเข้มข้นของคลอไรด์ ความเป็นกรด และศักย์ไฟฟ้าแคบๆ เท่านั้น โดยเฉพาะเหล็กกล้าไร้สนิม 316L มักถูกนำไปใช้ผลิตอุปกรณ์ที่ต้องการความทนทานสูง และมักใช้งานเกี่ยวกับความปลอดภัย เช่น ถังปฏิกิริยา เป็นต้น แต่ยังไม่มีการศึกษาและสร้างแผนภูมิพอร์เบซ์สำหรับเหล็กกล้าไร้สนิม 316L จากการสำรวจและค้นคว้าเอกสารสิ่งตีพิมพ์เกี่ยวกับเหล็กกล้าไร้สนิมพบว่ามีการนำเหล็กกล้าไร้สนิมไปผลิตเป็นถัง, ท่อ, วาล์ว, ปั๊ม, เครื่องครัวและอุปกรณ์อื่น ๆ อุปกรณ์ดังกล่าวมักต้องสัมผัสกับน้ำคุณภาพแตกต่างกัน ตั้งแต่น้ำที่กำจัดแร่ธาตุออกไปแล้ว (Demineralized Water) น้ำประปา น้ำผิวดินหรือน้ำบาดาล โดยเฉพาะน้ำบาดาลที่มีปริมาณเกลือ ละลายสูงจากข้อมูลในหนังสือ การปรับสภาพน้ำสำหรับอุตสาหกรรม โดยณรงค์ วุทธสถียร [8] พบว่าน้ำบาดาลของแหล่งน้ำและความลึกต่างกันจะมีปริมาณคลอไรด์แตกต่างกันสูงมากโดยอยู่ในช่วง 5 - 5022 พีพีเอ็ม ดังแสดงในภาคผนวก ก ดังนั้นผู้วิจัยจึงเห็นว่าการศึกษาและสร้างแผนภูมิพอร์เบซ์สำหรับเหล็กกล้าไร้สนิม 316L จึงเป็นสิ่งจำเป็นเพื่อให้ได้แผนภูมิเป็นข้อมูลประกอบในการใช้วัสดุดังกล่าวในสภาวะที่เหมาะสมและการป้องกันการกัดกร่อน การศึกษาในที่นี้ใช้เทคนิคทางไฟฟ้าเคมีในการสร้างแผนภูมิพอร์เบซ์ ของเหล็กล้าไร้สนิม 316L ในสารละลายที่มีคลอไรด์ผสม

1.2 วัตถุประสงค์

เพื่อสร้างแผนภูมิพอร์เบซ์ ของเหล็กกล้าไร้สนิม 316L ในสภาวะของสารละลายที่มีคลอไรด์ผสมที่ระดับความเข้มข้นต่าง ๆ ที่สอดคล้องกับคุณภาพน้ำผิวดินและน้ำบาดาลโดยใช้เทคนิคทางไฟฟ้าเคมี

1.3 ขอบเขตของการศึกษา

1.3.1 หาพื้นที่การกัดกร่อน พาสซิวิตี้ และโลหะเสถียร จากเส้นโพลาไรเซชั่นของตัวอย่างเมื่ออยู่ในสารละลายที่มีคลอไรด์ผสมที่ความเข้มข้นต่างกันด้วยเครื่อง โพเทนซิโอสแตท

1.3.2 เปรียบเทียบข้อมูลพื้นที่ในแผนภูมิพอร์เบซ์ ที่สร้างขึ้นจากข้อมูลการวัดด้วยเครื่อง โพเทนซิโอสแตท กับแผนภูมิพอร์เบซ์ของโลหะเจือ เหล็ก-โครเมียม-นิกเกิล ที่ได้จากการคำนวณ

1.3.3 วิเคราะห์หาชนิดอิออนที่ละลายออกจากผิวโลหะจากสารละลายที่ผ่านการวัดด้วยเครื่องโพเทนซิโอสแตท เพื่อประเมินกลไกการกัดกร่อน

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ได้แผนภูมิพอร์เบซ์ ของเหล็กกล้าไร้สนิม 316L ที่สัมผัสกับสารละลายที่มีคลอไรด์ผสมความ เข้มข้นต่าง ๆ กัน

1.4.2 สามารถใช้แผนภูมิพอร์เบซ์ทำนายการกัดกร่อนและใช้เป็นแนวทางป้องกันการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 316L ในสภาวะที่มีความเป็นกรด ความต่างศักย์ระหว่างโลหะกับสารละลาย และความเข้มข้นของคลอไรด์ในสารละลายในระดับต่างๆ กัน ได้

1.4.3 ความรู้จากการศึกษาสามารถนำไปใช้เป็นแนวทางในการสร้างแผนภูมิพอร์เบซ์และศึกษาการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรดอื่น ๆ ได้