

บทที่ 5

อภิปรายผลการทดลอง

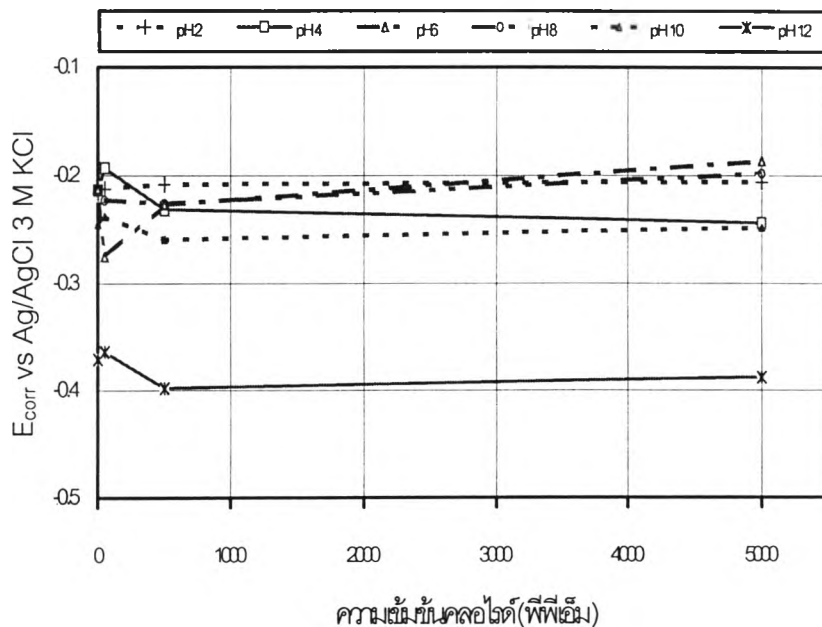
เนื่องจากความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมขึ้นอยู่กับความทนทานและความสมบูรณ์ของชั้นฟิล์มพาสซีฟต่อสภาวะแวดล้อมที่สัมผัสตั้งที่กล่าวไว้ในบทที่ 2 ว่าชั้นฟิล์มพาสซีฟสามารถถูกทำลายได้ในสภาวะที่สารละลายมีความเป็นกรด หรือสารละลายปนเปื้อนด้วยคลอไรด์ ดังนั้นในการอภิปรายผลจะแบ่งอภิปรายผลกระทบบจากคลอไรด์และค่าพีเอชแยกกัน ดังนี้

5.1 ผลกระทบของคลอไรด์ต่อรูปร่างของแผนภูมิพอร์เบซ

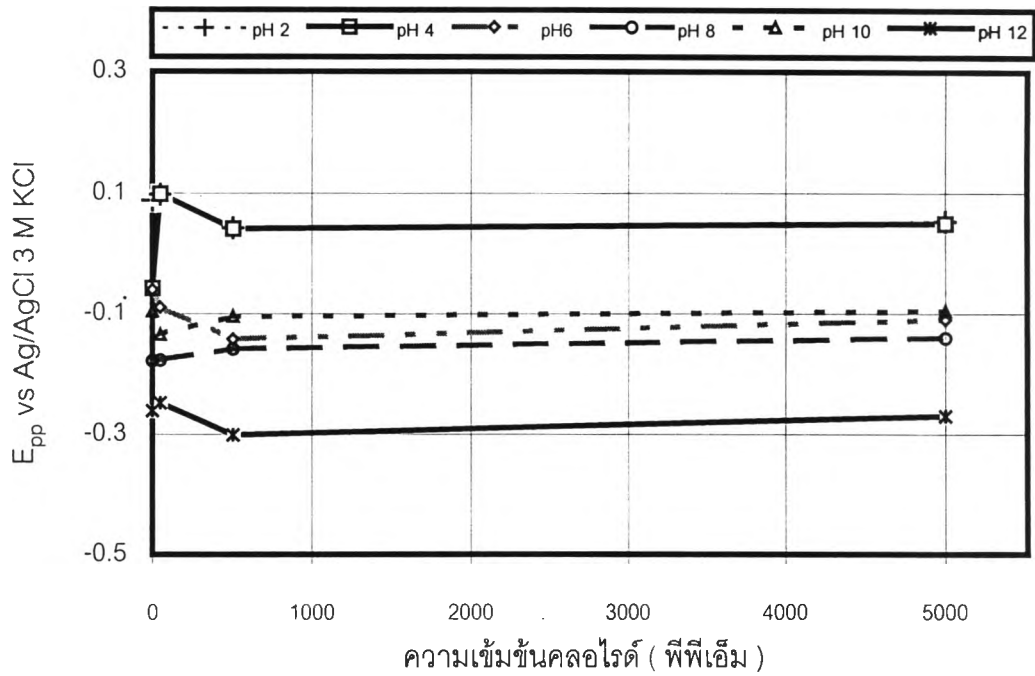
เพื่อให้ง่ายต่อการอภิปรายผลกระทบของคลอไรด์ต่อรูปร่างแผนภูมิพอร์เบซ ซึ่งก็คือ ผลกระทบต่อค่า E_{corr} , E_{pp} , E_i และ E_{pr} ดังนั้นจึงสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้า E_{corr} , E_{pp} , E_i และ E_{pr} กับความเข้มข้นคลอไรด์ ที่ค่าพีเอชต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 5.1 - 5.4

5.1.1 ผลกระทบต่อค่า E_{corr}

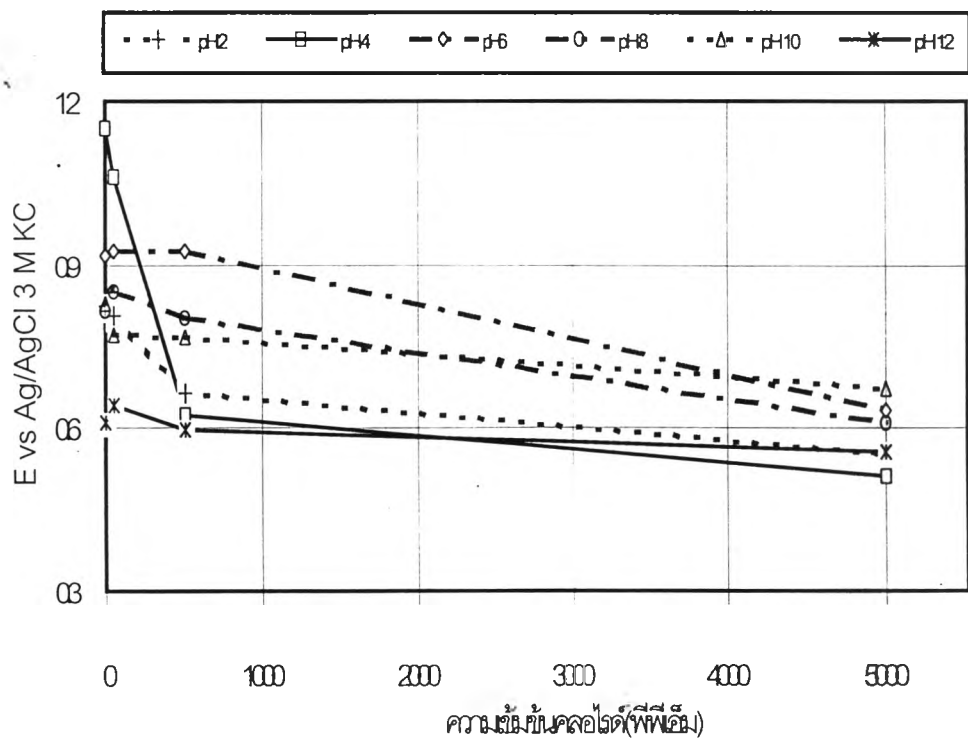
พบว่าที่ค่าพีเอชเดียวกันในช่วง 2 ถึง 12 ความเข้มข้นคลอไรด์ระหว่าง 0 ถึง 5,000 พีพีเอ็ม ค่า E_{corr} เปลี่ยนแปลงอย่างไม่มีนัยสำคัญ ดังแสดงในรูปที่ 5.1



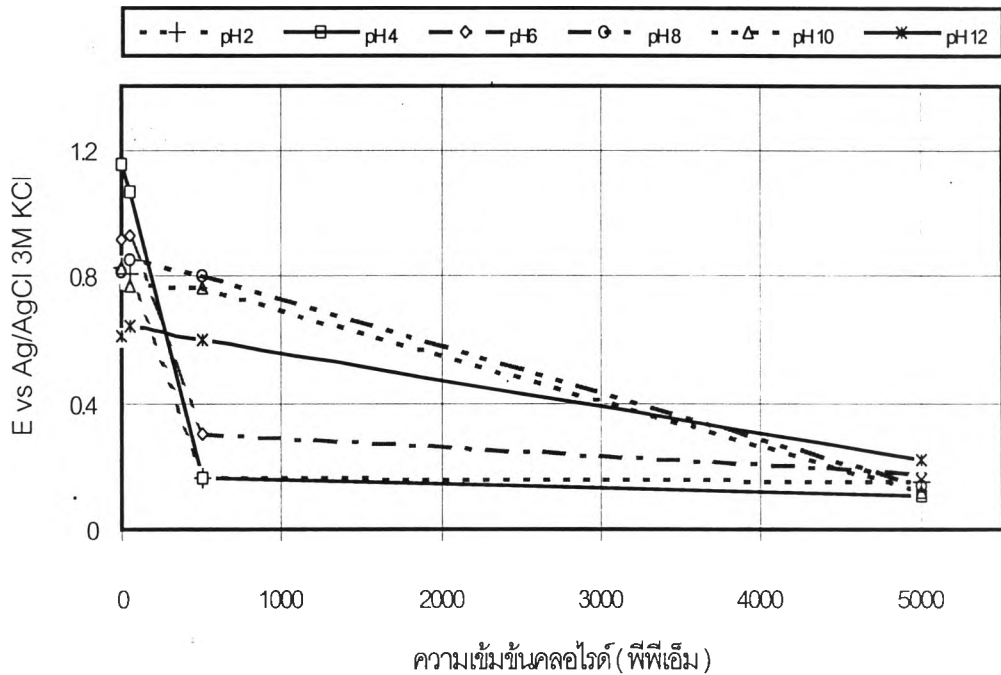
รูปที่ 5.1 ความสัมพันธ์ระหว่าง E_{corr} กับความเข้มข้นคลอไรด์ ที่ค่าพีเอชต่างๆ



รูปที่ 5.2 ความสัมพันธ์ระหว่าง E_{pp} กับความเข้มข้นคลอไรด์ ที่ค่าพีเอชต่างๆ



รูปที่ 5.3 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า E_i กับความเข้มข้นคลอไรด์ ที่ค่าพีเอชต่างๆ



รูปที่ 5.4 ความสัมพันธ์ระหว่าง E_{pr} กับความเข้มข้นคลอไรด์ ที่ค่าพีเอชต่างๆ

5.1.2 ผลกระทบต่อค่า E_{pp}

พบว่าที่ค่าพีเอชเดียวกันในช่วง 2 ถึง 12 ความเข้มข้นคลอไรด์ระหว่าง 0 ถึง 500 พีพีเอ็ม ค่า E_{pp} เปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย ยกเว้นในช่วงความเข้มข้นของคลอไรด์ 0 ถึง 50 พีพีเอ็ม ที่ค่าพีเอช 4 ค่า E_{pp} มีการเปลี่ยนแปลงสูง ดังแสดงในรูปที่ 5.2 ในช่วงความเข้มข้นของคลอไรด์ระหว่าง 500 ถึง 5,000 พีพีเอ็ม ค่า E_{pp} มีแนวโน้มสูงขึ้นเพียงเล็กน้อย

จากผลกระทบของความเข้มข้นคลอไรด์ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงค่า E_{corr} และ E_{pp} เพียงเล็กน้อย ทำให้ขนาดของพื้นที่การกัดกร่อนแบบสม่ำเสมอเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ดังแสดงในรูปที่ 4.11 – 4.14

5.1.3 ผลกระทบต่อค่า E_i

พบว่าที่ค่าพีเอชเดียวกันในช่วง 2 ถึง 12 ความเข้มข้นคลอไรด์ระหว่าง 0 ถึง 5,000 พีพีเอ็ม จะมีผลกระทบทำให้ค่า E_i ของเหล็กกล้าไร้สนิม 316L ลดต่ำลงเมื่อความเข้มข้นของคลอไรด์สูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 5.3

ดังที่กล่าวไว้ในบทที่ 2 แล้วว่าความต้านทานต่อการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมขึ้นอยู่กับชั้นฟิล์มพาสซีฟ ซึ่งมีโครงสร้างเป็นออกไซด์ไฮเดรตหรือออกซีไฮเดรตที่มีความเสถียรสูง มีความ

สามารถในการละลายต่ำและมีค่าความนำไฟฟ้าไอออนิก (Ionic conductivity) ต่ำ การที่มีคลอไรด์อยู่ในสารละลายจะเข้าไปปฏิสัมพันธ์กับชั้นฟิล์มพาสซีฟ โดยกลไกของการเข้าไปทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของชั้นฟิล์มพาสซีฟยังคงมีการศึกษากันอยู่ แต่มีผู้เสนอกลไกที่อาจเป็นไปได้ดังนี้

- การดูดซับคลอไรด์ไอออนบนชั้นฟิล์มภายใต้สนามไฟฟ้าแรงสูงและเข้าไปแทนที่โมเลกุลของน้ำโดยไปเชื่อมกับแคทอไอออนที่เป็นโลหะมีผลทำให้แรงดึงผิวมีค่าลดลงทำให้แคทอไอออนในชั้นฟิล์มละลายลงสู่สารละลายได้ง่ายขึ้น [25]

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

พบว่าความเข้มข้นคลอไรด์สูงขึ้นจะมีผลต่อการลดลงของค่า E_p ของเหล็กกล้าไร้สนิม 316L ที่ค่าพีเอชสูงขึ้น ซึ่งอาจเป็นเพราะมีปริมาณคลอไรด์ไอออนเข้าไปปฏิสัมพันธ์กับชั้นฟิล์มพาสซีฟมากขึ้นตามกลไกที่อธิบายไว้ข้างบน ส่งผลทำให้ชั้นฟิล์มพาสซีฟมีโอกาสถูกทำลายได้เพิ่มขึ้นที่ค่าพีเอชสูง

จากแผนภูมิพอร์เบซต์ดังแสดงในรูปที่ 4.11-4.14 และรูปที่ 5.3 พบว่าคลอไรด์มีผลต่อการลดลงของค่า E_p ของเหล็กกล้าไร้สนิม 316L อย่างมากในสารละลายที่ค่าพีเอช 4 ที่ความเข้มข้นคลอไรด์ระหว่าง 50 ถึง 500 พีพีเอ็ม แต่ลดลงไม่มากนักที่ความเข้มข้นคลอไรด์ระหว่าง 500 ถึง 5,000 พีพีเอ็ม ที่ค่าความเป็นกรด 6 ในช่วงความเข้มข้นคลอไรด์ระหว่าง 500 ถึง 5,000 พีพีเอ็ม พบว่าค่า E_p จะลดลงมาก จึงอาจกล่าวได้ว่าที่ค่าพีเอชใดๆ ชั้นฟิล์มพาสซีฟสามารถถูกทำลายที่ระดับความเข้มข้นคลอไรด์เริ่มต้นที่ระดับหนึ่ง อย่างไรก็ตามเพื่อสนับสนุนข้อคิดเห็นดังกล่าวควรต้องมีการศึกษาเพิ่มเติม โดยควรศึกษาช่วงความเข้มข้นคลอไรด์ที่แคบลง

5.1.4 ผลกระทบต่อค่า E_{pr}

พบว่าที่ค่าพีเอชของสารละลายเดียวกัน ค่า E_{pr} มีแนวโน้มลดลง เมื่อความเข้มข้นคลอไรด์สูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 5.4 ที่ค่าพีเอช 2 ถึง 6 ความเข้มข้นคลอไรด์ระหว่าง 0 ถึง 500 พีพีเอ็ม แนวโน้มการลดลงของค่า E_{pr} จะสูงมาก ส่วนที่ความเข้มข้นคลอไรด์ระหว่าง 500 ถึง 5000 พีพีเอ็ม การลดลงของค่า E_{pr} จะมีการเปลี่ยนแปลงน้อยกว่าช่วงความเข้มข้นคลอไรด์ 0 ถึง 500 พีพีเอ็ม ที่ค่า พีเอชในช่วง 8 ถึง 12 แต่ความเข้มข้นคลอไรด์ระหว่าง 0 ถึง 500 พีพีเอ็ม การลดลงของค่า E_{pr} เปลี่ยนแปลงน้อยกว่าที่ค่าความเข้มข้นคลอไรด์ระหว่าง 500 ถึง 5000 พีพีเอ็ม

พบว่าที่ระดับความเข้มข้นคลอไรด์ 0 และ 50 พีพีเอ็ม ค่า E_{pr} เป็นค่าเดียวกับค่า E_i ตลอดช่วงค่าพีเอช 2 ถึง 12 แสดงให้เห็นว่าที่ระดับความเข้มข้นคลอไรด์ต่ำกว่า 50 พีพีเอ็มที่ค่าพีเอช ระหว่าง 2 ถึง 12 ชั้นฟิล์มพาสซีฟมีความสมบูรณ์ตลอดช่วงระหว่าง E_{pp} กับ E_i (ดูรูปที่ 4.7 และ 4.8) แต่ที่ระดับความเข้มข้นคลอไรด์ 500 พีพีเอ็ม ชั้นฟิล์มพาสซีฟในช่วงระหว่าง E_{pp} กับ E_i

จะมีความไม่สมบูรณ์เมื่อค่าพีเอชของสารละลายต่ำกว่า 8 จากรูปที่ 4.9 ส่วนที่ระดับความเข้มข้นคลอไรด์ 5000 พีพีเอ็ม ชั้นฟิล์มพาสซีฟของเหล็กกล้าไร้สนิม 316L จะไม่มีความสมบูรณ์ตลอดช่วงค่าความเป็นกรดระหว่าง 2 ถึง 12 จากรูปที่ 4.10 โดยพื้นที่ความไม่สมบูรณ์ของชั้นฟิล์มพาสซีฟจะเพิ่มมากขึ้นเมื่อค่าพีเอชต่ำลง

5.2 ผลกระทบของค่าความเป็นกรดต่อรูปร่างแผนภูมิพอร์เบซ

5.2.1 ผลกระทบต่อค่า E_{corr}

จากผลการทดลองในรูปที่ 4.7 พบว่าค่าพีเอชระหว่าง 2 ถึง 10 ค่า E_{corr} ของเหล็กกล้าไร้สนิม 316L ไม่แตกต่างกันมากนัก แต่ที่ค่าพีเอช 12 ค่า E_{corr} จะลดลงอย่างมาก

5.2.2 ผลกระทบต่อค่า E_{pp}

พบว่าในช่วงที่สารละลายมีสถานะเป็นกรด (ค่าพีเอชต่ำ) ค่า E_{pp} มีแนวโน้มสูงกว่าช่วงที่สารละลายเป็นกลาง ส่งผลให้พื้นที่การผุกร่อนแบบสม่ำเสมอในช่วงนี้มีพื้นที่มากขึ้น ช่วงค่าพีเอชสูงกว่า 8 พบว่าค่า E_{pp} จะมีค่าสูงสุดที่ค่าพีเอช 10 และต่ำสุดที่ค่าความเป็นกรด 12 โดยทั่วไปที่ค่าพีเอชสูงกว่า 8 พื้นที่การกัดกร่อนแบบสม่ำเสมอจะแคบกว่าช่วงที่ค่าพีเอชต่ำกว่า 8

5.2.3 ผลกระทบต่อค่า E_i

พบว่าค่า E_i ต่ำสุดที่ค่าพีเอช 2 อาจเนื่องจากชั้นพาสซีฟฟิล์มมีความสามารถในการสร้างชั้นฟิล์มแทนชั้นฟิล์มที่ถูกทำลายในระหว่างการทำโพลาริเซชันด้านอานอดิกได้ยากขึ้นเมื่อปริมาณไฮโดรเจนออกไซด์มาก เนื่องจากกระบวนการสร้างฟิล์มพาสซีฟเป็นกระบวนการขจัดโปรตอนออกจากน้ำ (deprotonization) [20] แต่ที่ค่าพีเอช 4 จะมีค่า E_i สูงสุดซึ่งผลสอดคล้องกับรูปที่ 2.6 ทั้งนี้อาจเนื่องจากชั้นฟิล์มที่ค่าความเป็นกรดค่านี้มีช่วงความเสถียรกว้างและพบว่าค่า E_i มีแนวโน้มลดลงที่ค่าพีเอชตั้งแต่ 4 ถึง 12

5.3 การละลายของโลหะลงสู่สารละลาย

5.3.1 การละลายของไอออนโลหะในช่วง E_{corr}

จากการทดลองสามารถตรวจพบเพียงเฟอร์ริกไอออน (Fe^{3+}) ที่ความเข้มข้นคลอไรด์ 5000 พีพีเอ็ม ที่ค่าพีเอช 2 ส่วนที่ความเข้มข้นคลอไรด์และค่าพีเอชอื่นๆ ไม่สามารถตรวจพบไอออนชนิดใดได้ ทั้งนี้อาจเนื่องจากชั้นฟิล์มพาสซีฟมีความเสถียรสูงที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำ จึงมีอัตราการละลายของไอออนลงสู่สารละลายน้อยมาก อย่างไรก็ตามที่ความเข้มข้นคลอไรด์ 5000 พีพีเอ็มและค่าพีเอช 2 ยังสามารถตรวจพบเฟอร์ริกไอออนได้

จากผลการทดลองอาจกล่าวได้ว่าเหล็กเป็นธาตุที่หนึ่งที่จะละลายลงในสารละลายในช่วง

E_{corr}

5.3.2 การละลายของอ็อกไซด์โลหะในช่วง E_i

ผลการตรวจสอบอ็อกไซด์ในสารละลายช่วงการกัดกร่อนแบบรูเข็ม พบว่าจำนวนของโลหะที่ละลายในสารละลายแปรผันตรงกับปริมาณความเข้มข้นของคลอไรด์ โดยพบว่าในช่วงความเข้มข้นคลอไรด์ 0 พีพีเอ็ม ไม่สามารถตรวจพบอ็อกไซด์ตลอดทั้งช่วงค่าพีเอช ระหว่าง 2 ถึง 12

ที่ความเข้มข้นคลอไรด์ 50, 500 และ 5000 พีพีเอ็ม ตรวจพบเฟอริกอ็อกไซด์ทุกค่าพีเอช แสดงว่าการเกิดการกัดกร่อนแบบรูเข็มมีแนวโน้มว่าเหล็กจะถูกละลายลงสู่สารละลายเป็นอันดับแรก

เมื่อค่าความเป็นกรดสูงขึ้นจะไม่พบเฟอร์รัสอ็อกไซด์ (Fe^{2+}) อาจเป็นเพราะที่ค่าพีเอชสูงขึ้นอัตราการละลายของโลหะลงสู่สารละลายน้อยลงและเฟอร์รัสอ็อกไซด์เปลี่ยนเป็นเฟอริกอ็อกไซด์ในสถานะที่สารละลายมีตัวออกซิไดซ์โดยเฉพาะออกซิเจน

นอกจากนั้นยังพบว่าที่ความเข้มข้นคลอไรด์เดียวกัน จำนวนของโลหะที่ละลายออกจากผิวโลหะลงสู่สารละลายลดลงเมื่อค่าพีเอชสูงขึ้น

ผลการทดลองพบว่าโครเมียมจะละลายลงสู่สารละลาย เมื่อความเข้มข้นคลอไรด์มีค่าเท่ากับ 500 พีพีเอ็ม ที่ค่าพีเอช 2 และที่ความเข้มข้นคลอไรด์สูงขึ้นไปเป็น 5000 พีพีเอ็ม โครเมียมจะละลายลงสู่สารละลายที่ค่าพีเอช 2 และ 6 แสดงว่าคลอไรด์มีผลต่อการละลายของโครเมียมและมีความเป็นกรดสนับสนุนการละลายของโครเมียม

สำหรับนิกเกิลและโมลิบดีนัม จะพบลักษณะเงื่อนไขการละลายคล้ายกับโครเมียมแต่นิกเกิลจะละลายลงในสารละลายง่ายกว่าโครเมียมและโมลิบดีนัมจะละลายง่ายกว่านิกเกิล

ผลการทดลองไม่สามารถตรวจพบแมงกานีส

จากผลการทดลองอาจกล่าวได้ว่าโลหะที่จะละลายจากโลหะลงสู่สารละลายในสถานะที่มีคลอไรด์ผสมอยู่ในสารละลายเรียงลำดับก่อนไปถึงหลังสุด ได้แก่ เหล็ก โมลิบดีนัม นิกเกิล และโครเมียม ตามลำดับ

5.4 การเปรียบเทียบแผนภูมิพอร์เบซซ์เหล็กกล้าไร้สนิม 316L กับแผนภูมิพอร์เบซซ์ของโลหะผสม Fe-Cr-Ni ที่ได้จากการคำนวณ

พบว่ารูปร่างแผนภูมิพอร์เบซซ์ของเหล็กกล้าไร้สนิม 316L ที่ความเข้มข้นคลอไรด์ 0 พีพีเอ็ม มีแนวโน้มสอดคล้องกับแผนภูมิพอร์เบซซ์ที่ได้จากการคำนวณของสปีชีส์เหล็กมากที่สุด ดังแสดงใน

รูปที่ 2.6 โดยพบว่าในช่วงที่สารละลายที่มีความเป็นกรดจะมีพื้นที่การกัดกร่อนแบบสม่ำเสมอที่กว้างเหมือนกันและที่ค่าพีเอช 2 พบว่าค่า E_p ของแผนภูมิที่ได้จากการทดลองมีค่าต่ำกว่าที่ค่าพีเอช 4 ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะในแผนภูมิที่ได้จากการคำนวณที่ระบุว่าที่ค่าพีเอช 2 เฟอร์รัสและเพอร์ริกอิออนมีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ จึงทำให้ค่า E_p ต่ำเนื่องจากที่ค่าพีเอช 2 ผิวโลหะ ณ บริเวณที่ชั้นฟิล์มพาสซีฟที่ถูกทำลายจะมีการสร้างขึ้นมาทดแทนได้ยาก ส่วนค่า E_p ที่ได้จากการทดลองในช่วงค่าพีเอชระหว่าง 4 ถึง 12 มีผลสอดคล้องกับเส้นแบ่งระหว่างเฟส Fe_2O_3 กับ FeO_4^{2-} อย่างไรก็ตามค่าที่ได้บนเส้นกราฟจากการทดลองและจากการคำนวณแตกต่างกัน ทั้งนี้อาจเป็นเพราะสถานะที่ตั้งสมมุติฐานและที่กำหนดใช้ในการคำนวณต่างจากสถานะการทดลองมาก