

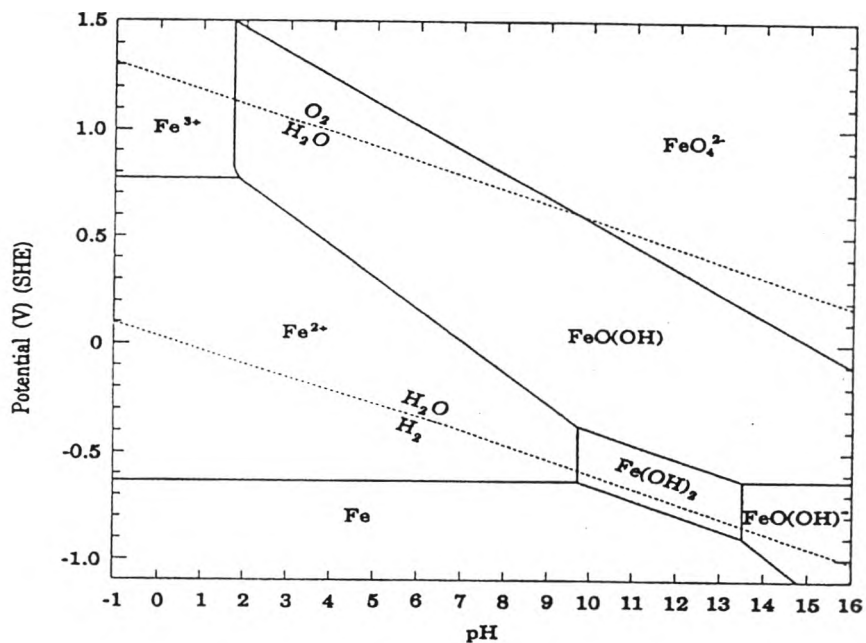
บทที่ 2

การศึกษาข้อมูลและทฤษฎีเบื้องต้น

2.1 การศึกษาข้อมูลเบื้องต้น

2.1.1 ข้อมูลเกี่ยวกับแผนภูมิพอร์เบต์

แผนภูมิพอร์เบต์ เป็นแผนภูมิสมดุลที่แสดงโดเมนความเสถียรของโลหะ อีออน ออกไซด์ และสารประกอบอื่น ๆ ของโลหะในสารละลาย เส้นแบ่งต่าง ๆ ภายในแผนภูมิจะแสดงขีดจำกัดระหว่างโดเมนของสาร โดยแสดงค่าความต่างศักย์สมดุลระหว่างสารเป็นฟังก์ชันกับค่าพีเอชและสมดุลของปฏิกิริยากรดที่ไม่ขึ้นกับค่าของศักย์ไฟฟ้าด้วย เมื่อเริ่มพัฒนาแผนภูมิได้จากการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ [1-3] แต่ในปัจจุบันได้มีการนำเทคนิคทางไฟฟ้าเคมีมาใช้ในการสร้างแผนภูมิด้วย ตัวอย่างแผนภูมิพอร์เบต์ของเหล็กในน้ำบริสุทธิ์แสดงในรูปที่ 2.1

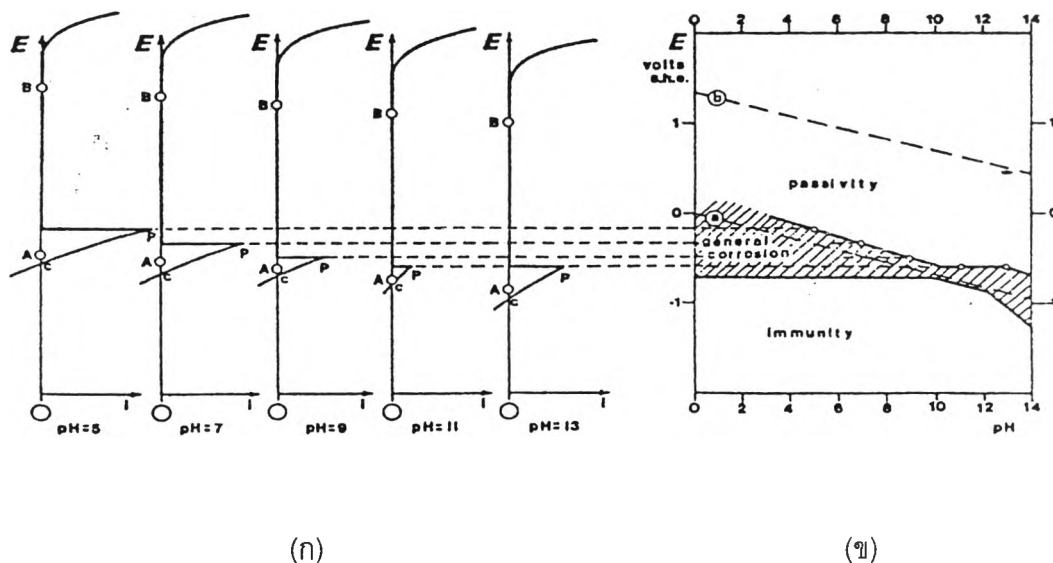


รูปที่ 2.1 แผนภูมิพอร์เบต์ของเหล็ก ค่าแอคติวิตี้ของอีออนทุกตัวเท่ากับ 10⁻⁶ โมลาร์ [1]

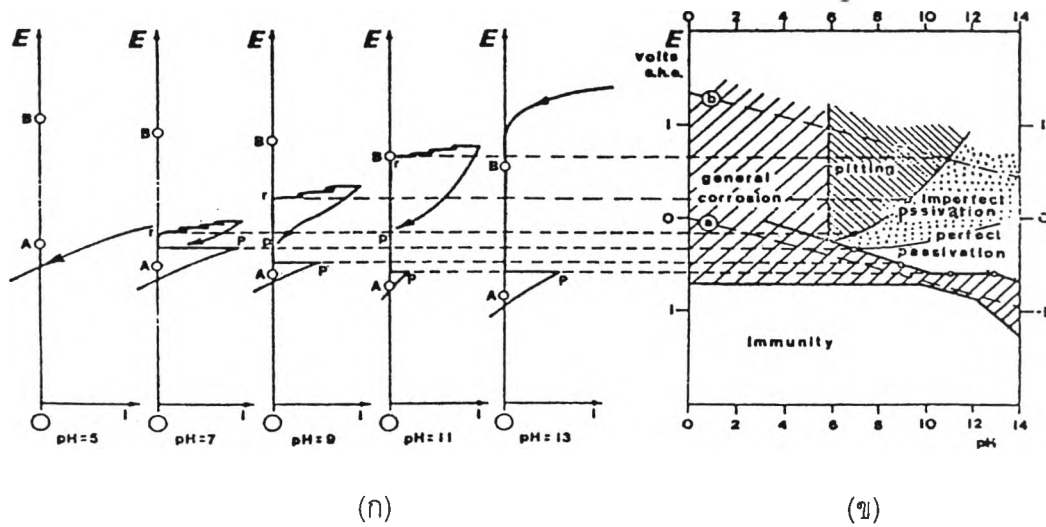
หลังจากที่ศาสตราจารย์ ดร. Pourbaix เสนอวิธีสร้างขึ้นเป็นครั้งแรกจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีได้มีผู้ปรับปรุงวิธีสร้างแผนภูมิและมีการเปลี่ยนแปลงแผนภูมินี้อย่างต่อเนื่อง เช่น Verink [9] เสนอวิธีการสร้างแผนภูมิพอร์เบต์โดยใช้สมการของเนอริส โดยตรงแทนวิธีการที่ซับซ้อนที่ Pourbaix ใช้

Kodama [10] เสนอการคำนวณโดยการใส่โปรแกรมคอมพิวเตอร์ซึ่งสามารถสร้างแผนภูมิพอร์เบซท์ ในระบบ $M-X-H_2O$ ได้ โดยที่ M คือ โลหะ X คือ โลหะ ,เมทัลลอยด์ (Metalloid) หรือ ลีแกนด์อินทรีย์ หรือลีแกนด์อินทรีย์ (Organic / Inorganic Ligand) ในการคำนวณจะป้อนข้อมูลเพียงสปีชีส์ของสารเคมีที่อาจเกิดขึ้นได้เท่านั้นโดยได้พิจารณาปฏิกิริยาเคมี ร่วมกับอิเล็กตรอนโปรตอน และน้ำ จากนั้นนำข้อมูลทั้งหมดไปเข้ารูปสมการแมทริกซ์จนได้เส้นตรงต่าง ๆ ของแผนภูมิออกมา แล้วทำการกำจัดปฏิกิริยาที่ไม่เสถียรออกไป ทำให้สร้างแผนภูมิขึ้นมาได้สองระบบได้แก่ $M-H_2O$ และ $X-H_2O$ แล้วนำแผนภูมิของระบบทั้งสองมารวมกันเป็นแผนภูมิเดียว หลังจากนั้นจะเลือกพิจารณาเฉพาะสารประกอบที่เสถียรเพื่อจัดทำเป็นแผนภูมิพอร์เบซท์

Verink [11] ได้ใช้วิธีการทดลองวัดทางไฟฟ้าเคมีโดยใช้เทคนิคโพเทนซิโอดีนิติกโพลาริเซชัน (Potentiokinetic polarization) เพื่อสร้างแผนภูมิพอร์เบซท์ โดยสามารถสร้างแผนภูมิของเหล็กผสมในสารละลายสถานะต่าง ๆ ได้ง่ายขึ้น ตัวอย่างเช่น การใช้วิธีการวัดทางไฟฟ้าเคมีของเหล็กที่ค่าพีเอชต่างกันในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์แสดงดังรูปที่ 2.2 (ก) และในสารละลายที่มีคลอไรด์แสดงดังรูปที่ 2.3 (ก) ซึ่งสามารถนำข้อมูลไปสร้างเป็นแผนภูมิได้ดังรูปที่ 2.2 (ข) และ 2.3 (ข) ตามลำดับ



รูปที่ 2.2 (ก) เส้นกราฟโพเทนซิโอดีนิติกโพลาริเซชัน (Potentiokinetic Polarization) ของเหล็กในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์ผสม ที่ค่าพีเอชต่าง ๆ และ (ข) แผนภูมิพอร์เบซท์ ที่สร้างขึ้นจากชุดข้อมูลในรูป (ก) [11]



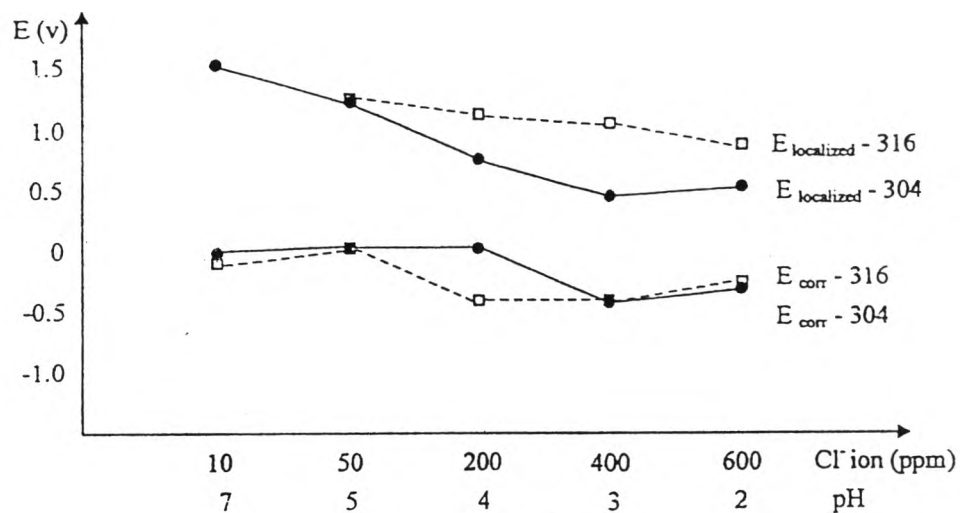
รูปที่ 2.3 (ก) เส้นกราฟ โพลเทนซิโคโนติกโพลาริเซชัน ของเหล็กในสารละลายที่มีคลอไรด์ผสม 10^{-2} โมลาร์ ที่ค่าพีเอชต่าง ๆ และ (ข) แผนภูมิพอร์เบิร์ต ที่สร้างขึ้นจากชุดข้อมูลในรูป (ก) [11]

จะเห็นว่าแผนภูมิพอร์เบิร์ตที่ได้จากการทดลองดังแสดงในรูปที่ 2.3 (ข) สามารถแสดงรายละเอียดพื้นที่พฤติกรรมการกัดกร่อนที่ต่างกันได้ เช่น การกัดกร่อนแบบสม่ำเสมอ การกัดกร่อนแบบรูเข็ม หรือการเกิดพาสซีวิตีที่ไม่สมบูรณ์ เป็นต้น

นอกจากนั้น Verink ยังได้ศึกษาการละลายของโลหะเจือในสารละลายที่สภาวะต่าง ๆ ด้วยการนำสารละลายที่ผ่านการทดลองวัดทางไฟฟ้าเคมีไปตรวจสอบออสอนของโลหะด้วยเครื่อง Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) ซึ่งทำให้สามารถบอกความไม่เสถียรของโลหะเจือในสภาวะใด ๆ ของสารละลายได้

Macdonal , Syrett และ Wing [12] ได้รายงานศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อน และ ไชคคลิกโวลตาโมแกรม(Cyclic Voltammograms) ของโลหะผสมเหล็กกล้าคาร์บอน AISI 1010, เหล็กกล้าไร้สนิมเกรด E-Brite 26-1 ,เหล็กกล้าไร้สนิม 316L เหล็กกล้า haynesloy 20 Mod, เหล็กกล้าไร้สนิม Carpenter 20 Cb-3, อินโคเนล (Inconel 625), แฮสเทลลอย (Hastelloy C-276), ไทเทเนียมเกรด 50A และ ไทเทเนียมเกรด Ti Code 12 ในน้ำพุร้อนที่มีปริมาณเกลือสูงที่อุณหภูมิ 250°C และได้สร้างแผนภูมิศักย์ไฟฟ้าและค่าพีเอช (E/pH diagram) สำหรับโลหะ Fe,Ni,Cr และ Ti ในน้ำเกลือที่ 25°C และ 250°C จากนั้นนำผลการทดลองไปแปรผลเพื่อทำนายพฤติกรรมการกัดกร่อนและการตอบสนองแบบไชคคลิกโวลตาเมตริก (Cyclic Voltametric) ของโลหะเจือในน้ำเกลือที่อุณหภูมิสูง

Nivitchanyong และ Daopiset [13] ได้ทดลองศึกษาพฤติกรรมและความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 304 และ AISI 316 ในน้ำประปาที่เติมคลอรีน ด้วยวิธีการทางไฟฟ้าเคมี ซึ่งพบว่าหากปล่อยให้ น้ำประปาอยู่ในสภาพนิ่ง เมื่อเวลาผ่านไปคลอรีนจะแตกตัวเป็นคลอไรด์ทำให้ปริมาณคลอไรด์ในน้ำมีค่าเกินกว่า 1,000 พีพีเอ็ม และค่าพีเอชของน้ำลดลงจนมีค่าเท่ากับ 2 ดังผลการวัดทางไฟฟ้าเคมีด้วยวิธีโพลาริเซชัน ซึ่งได้ความสัมพันธ์ของค่า $E_{\text{localized}}$ และ E_{corr} กับค่าพีเอชและความเข้มข้นของคลอไรด์ในสารละลาย ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 E_{corr} และ $E_{\text{localized}}$ ของเหล็กกล้าไร้สนิม 304 และ 316 ในสารละลายสถานะต่างๆ [13]

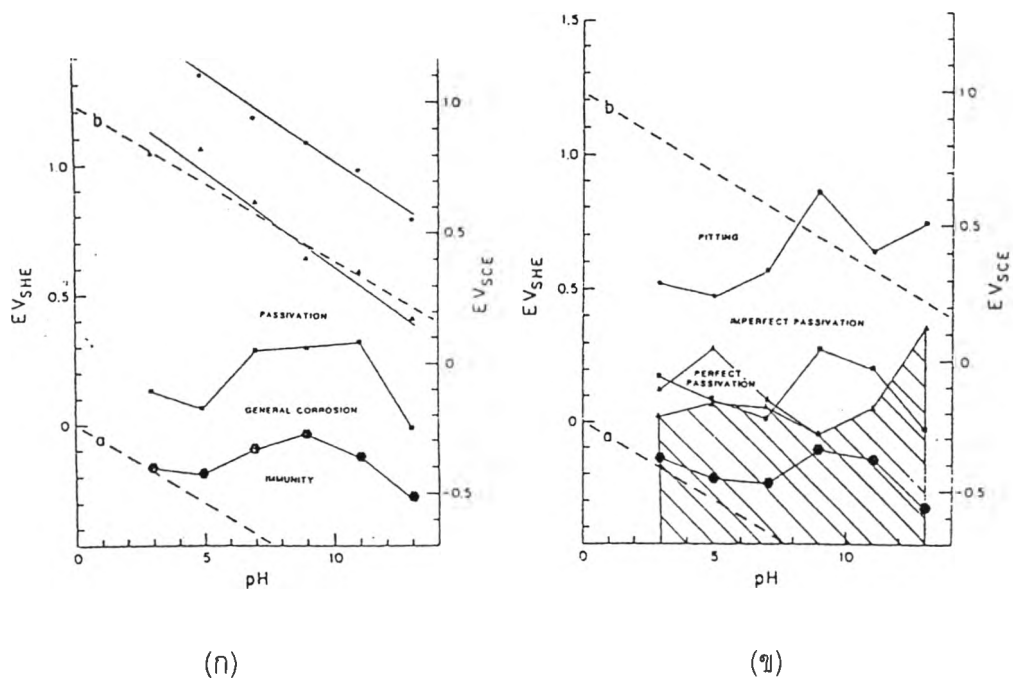
Hubbel และคณะ [14] ได้ทำการทดลองสร้างแผนภูมิพอร์เบิร์ต ของเหล็กกล้าไร้สนิมออกสเตนนิติก 304 โดยใช้เทคนิคทางไฟฟ้าเคมี โดยการสแกนเส้นโพลาริเซชันแล้วนำจุดสำคัญบนเส้นโพลาริเซชันไปสร้างแผนภูมิพอร์เบิร์ต ด้วยวิธีเดียวกับ Verink สภาวะในการทดลองคือ อุณหภูมิของสารละลาย 20, 50 และ 80 °C ในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์ผสม และสารละลายที่มีคลอไรด์ผสม ความเข้มข้น 0.01M (350พีพีเอ็ม) และ 0.1M (3550 พีพีเอ็ม) ตัวอย่างของแผนภูมิพอร์เบิร์ต ที่ได้แสดงในรูปที่ 2.5

B. Beverskog และ I. Puidgomenech [15] สร้างแผนภูมิพอร์เบิร์ตโลหะเจือระบบเทอร์นารีของ Fe - Cr - Ni โดยใช้วิธีการคำนวณด้วยคอมพิวเตอร์และได้กล่าวว่า ที่อุณหภูมิ 25 °C ถึง 300 °C โลหะเจือที่ประกอบด้วยเหล็ก โครเมียม และนิกเกิล เช่น เหล็กกล้าไร้สนิมจะมีการก่อตัวของโครเมียมออกไซด์ (Cr_2O_3) บนพื้นผิวของโลหะเจือที่อุณหภูมิต่ำ แต่ที่อุณหภูมิสูงจะมีการก่อตัวในรูปของออกไซด์ชนิดอื่นทั้งนี้ขึ้นอยู่กับส่วนผสมของโลหะเจือ การก่อตัวของออกไซด์กลุ่มหนึ่งที่มี

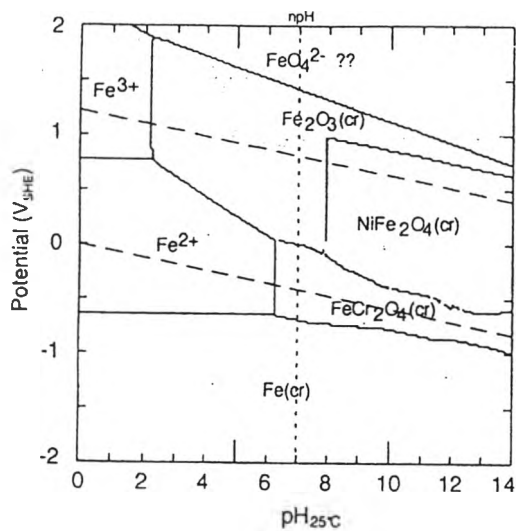
โครงสร้างเป็นสปิเนล (Spinel) ซึ่งเป็นออกไซด์ของโลหะที่มีองค์ประกอบของโลหะตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป และมีความสามารถในการละลายต่ำจะทำให้โลหะเจือมีความต้านทานต่อการกัดกร่อนสูงมาก แต่ก็ยังกล่าวหาว่าความต้านทานการกัดกร่อนของสปิเนลที่อุณหภูมิสูงยังไม่มีคำแนะนำ เนื่องจากยังขาดข้อมูลด้านความเสถียรของสปิเนลที่อุณหภูมิสูง ซึ่งวิธีหนึ่งที่จะสามารถทำนายความต้านทานการกัดกร่อนของสปิเนลได้คือการพิจารณาสมบัติทางด้านเทอร์โมไดนามิกส์

การสร้างแผนภูมิพอร์เบทโดยวิธีคำนวณมีเงื่อนไขเบื้องต้นว่าต้องกำหนดค่าแอคติวิตี้ของธาตุโลหะมีค่าเท่ากับหนึ่งและกำหนดให้ความเข้มข้นของไอออนเหล็ก โครเมียมและนิกเกิลมีค่าเท่ากัน แผนภูมิที่ได้จากการคำนวณที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ของโลหะสปีซีหลัก โครเมียม และนิกเกิล แสดงดังรูปที่ 2.6

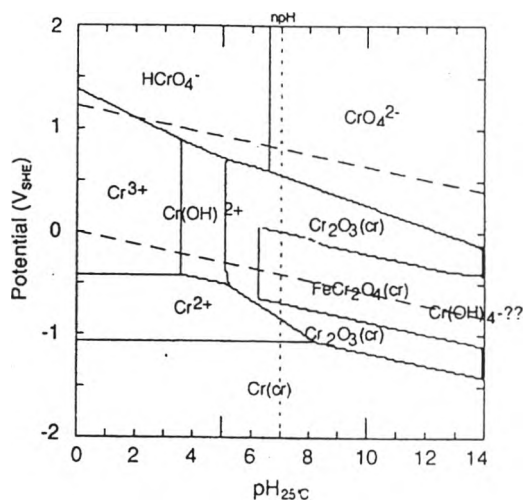
อย่างไรก็ตามแผนภูมิดังกล่าวไม่ได้ใส่เฟสเทอร์นารีออกไซด์ เพราะยังไม่มีข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์ ของออกไซด์ประเภทนี้



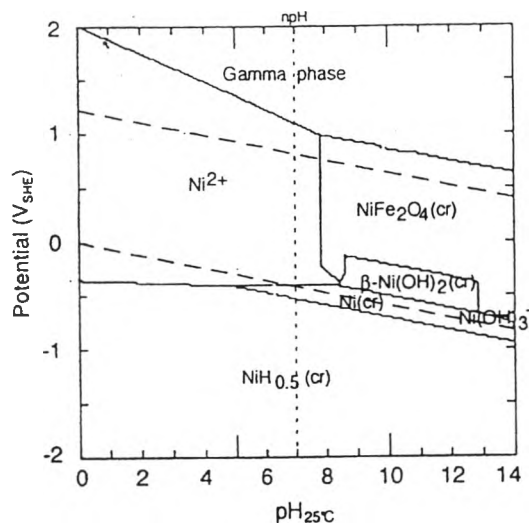
รูปที่ 2.5 (ก) แผนภูมิพอร์เบท ของเหล็กกล้าไร้สนิม 304 ที่อุณหภูมิ 20 °C โดยวิธีการวัดเส้นโค้ง โพลาราไรเซชัน (ก) ไม่มีคลอไรด์ผสม (ข) มีคลอไรด์ผสม 3550 พีพีเอ็ม [14]



(ก) เหล็ก



(ข) โครเมียม



(ค) นิกเกิล

รูปที่ 2.6 แผนภูมิพอร์เบิร์ตของโลหะเจือระบบเทอร์นารี Fe-Cr-Ni (ก) สปีชีส์เหล็ก (ข) สปีชีส์โครเมียม (ค) สปีชีส์นิกเกิล [15]

2.1.2 เหล็กกล้าไร้สนิม

เหล็กกล้าไร้สนิม คือ เหล็กกล้าผสมสูงชนิดหนึ่งที่มีความต้านทานการกัดกร่อนสูง โดยทั่วไปจะมีปริมาณธาตุโครเมียมผสมอยู่ไม่น้อยกว่าร้อยละ 10.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก [16,17] และยังอาจเติมธาตุบางชนิดผสมลงไปอีก เช่น คาร์บอน, นิกเกิล, โมลิบดีนัม, ไนโตรเจน, แมงกานีส และซิลิกอน เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติเชิงกล การควบคุมโครงสร้างจุลภาค รวมถึงคุณลักษณะอื่นๆ ที่เหมาะต่อการนำไปใช้งาน

เหล็กกล้าไร้สนิมมีความต้านทานต่อการกัดกร่อนสูง เพราะว่าเนื้อเหล็กมีความสามารถสร้างชั้นฟิล์มพาสซีฟที่มีความบางและยึดติดแน่นกับผิว รวมทั้งสามารถซ่อมแซมชั้นฟิล์มพาสซีฟได้ด้วยตัวเองในช่วงการใช้งานที่มีสภาพความเป็นกรดกว้าง ถึงแม้ว่าโครงสร้างของชั้นฟิล์มพาสซีฟรวมถึงกลไกในการสร้างชั้นฟิล์มพาสซีฟจะยังมีข้อถกเถียงและมีการศึกษากันอยู่ก็ตาม

เนื่องจากโครงสร้างของชั้นฟิล์มพาสซีฟมีผลต่อความสามารถในการป้องกันการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิม จึงมีการศึกษาโครงสร้างของชั้นฟิล์มพาสซีฟกันมาก G. Okamoto และ T. Shibata [18] ได้ทำการวิจัยและเสนอว่าชั้นฟิล์มพาสซีฟมีองค์ประกอบเป็นออกไซด์ไฮดรอกไซด์ที่มีลักษณะเป็นเยลลี่ ซึ่งทฤษฎีดังกล่าวเป็นที่ยอมรับกันอย่างกว้างขวาง เนื่องจากสอดคล้องกับผลการทดลองหลายประการ

G.Lotongkum, A.Klinkesorn และ P. Jiravibul [19] ได้ทำการทดลองหาผลกระทบของกรดไฮโดรคลอริก กรดซัลฟูริก และกรดไนตริก ที่ระดับความเข้มข้น 0.01, 0.1, 0.3, 1.0 และ 3 โมลาร์ ต่อการสร้างชั้นฟิล์มของเหล็กกล้าไร้สนิม 304L โดยจุ่มแช่ชิ้นทดสอบที่ทิ้งไว้ในสารละลายกรดเป็นเวลา 120 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส แล้วนำไปศึกษาโครงสร้างชั้นฟิล์มด้วยเครื่อง XPS เปรียบเทียบกับโครงสร้างชั้นฟิล์มของชิ้นทดสอบที่ทิ้งไว้ในอากาศ พบว่าชิ้นทดสอบที่ทิ้งไว้ในอากาศมีโครงสร้างชั้นฟิล์มเป็นองค์ประกอบของออกไซด์-ไฮดรอกไซด์ของโครเมียมและเหล็ก ส่วนชิ้นทดสอบที่แช่ไว้ในกรดไฮโดรคลอริกมีโครงสร้างเปลี่ยนเป็นไฮดรอกไซด์ของเหล็ก เมื่อความเข้มข้นของกรดสูงขึ้น ชิ้นทดสอบที่แช่ไว้ในกรดซัลฟูริก มีโครงสร้างชั้นฟิล์มเป็นออกไซด์ของโลหะโดยเฉพาะของเหล็กเมื่อความเข้มข้นของกรดสูงขึ้น ส่วนชิ้นทดสอบที่แช่ไว้ในกรดไนตริก จะมีโครงสร้างของชั้นฟิล์มเป็นออกไซด์เมื่อความเข้มข้นของกรดสูงขึ้น

ชั้นฟิล์มพาสซีฟสามารถถูกทำลายลงได้ในสภาวะที่มีความเป็นกรดสูง โดยเฉพาะถ้าสารละลายปนเปื้อนด้วยคลอไรด์ [20] เมื่อชั้นฟิล์มถูกทำลายลงอาจทำให้อัตราการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมมีค่าสูงกว่าอัตราการกัดกร่อนของเหล็กกล้าคาร์บอนได้

2.2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.2.1 ภูมิหลังเส้นโค้งโพลาไรเซชัน

การกัดกร่อนเป็นปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ซึ่งประกอบด้วยอานอดและคาโทดสัมพันธ์กัน ทางไฟฟ้ามีอิเล็กตรอนไหลผ่านระหว่างอานอดและคาโทด และมีการนำไฟฟ้าผ่านสารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วยไอออน ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิคทางไฟฟ้าเคมีศึกษาการกัดกร่อนของโลหะได้

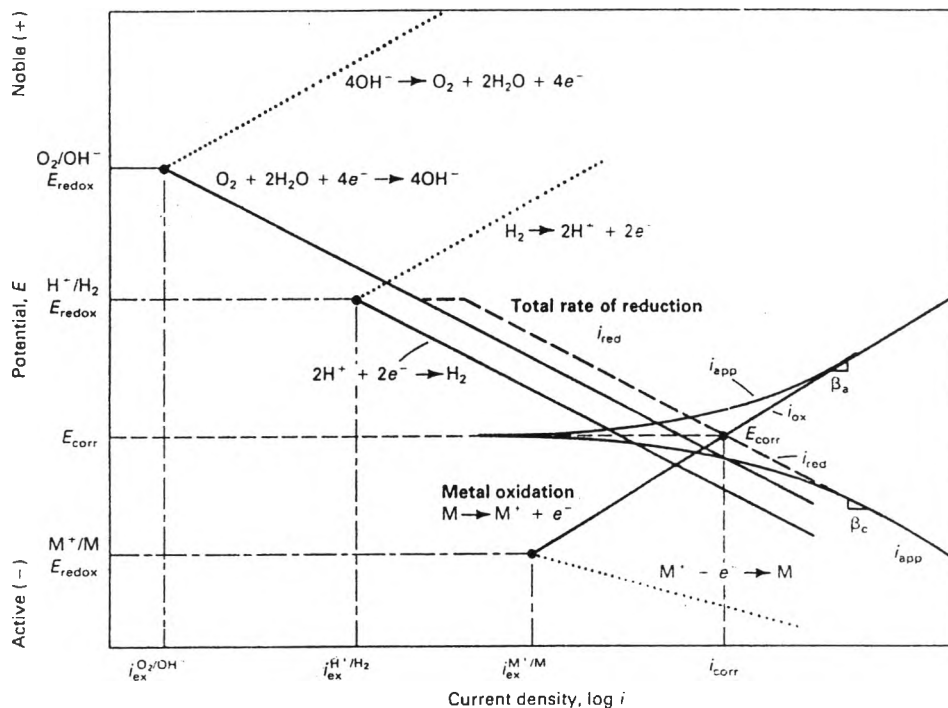
ทฤษฎีพื้นฐานสำหรับการทดสอบการกัดกร่อนด้วยเทคนิคทางไฟฟ้าเคมี คือ ทฤษฎีศักย์ไฟฟ้าร่วม (Mixed Potential Theory) [4] ซึ่ง Wagner และ Traud นำเสนอไว้อย่างเป็นทางการในปี ค.ศ. 1938 ทฤษฎีนี้ ประกอบด้วยสมมติฐานอย่างง่าย 2 ประการ ได้แก่

1. ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีใดๆ สามารถแบ่งย่อยออกได้เป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชัน ตั้งแต่ 2 ปฏิกิริยาขึ้นไป
2. ไม่มีการสะสมประจุไฟฟ้า ระหว่างเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี

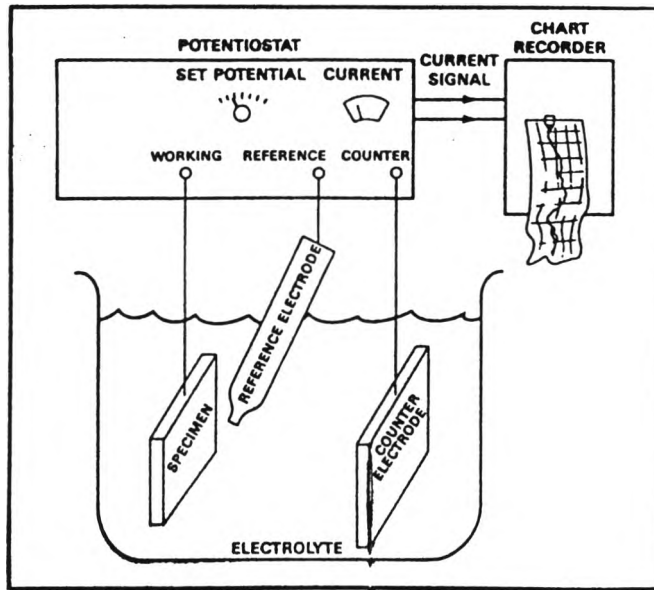
ทฤษฎีศักย์ไฟฟ้าร่วม ใช้อธิบายการกัดกร่อนโลหะได้ดังตัวอย่างในรูปที่ 2.7 ซึ่งแสดงปฏิกิริยาการกัดกร่อนที่ประกอบด้วยปฏิกิริยาคาโทด (รีดักชัน) 2 ปฏิกิริยาและปฏิกิริยาอานอด (ออกซิเดชัน) 1 ปฏิกิริยา และผลการวัดการกัดกร่อนโดยใช้เทคนิคไฟฟ้าเคมี ซึ่งจะเห็นว่าได้ค่าที่ได้จากการใช้ ทฤษฎีศักย์ไฟฟ้าร่วม และการวัดทางไฟฟ้าเคมีให้ค่าคือ E_{corr} และ i_{corr} เท่ากัน แสดงว่าไม่มีการสะสมประจุไฟฟ้าในขณะที่วัดการกัดกร่อนโดยใช้เทคนิคไฟฟ้าเคมี

อย่างไรก็ตามในสภาวะการกัดกร่อนจริงอาจประกอบด้วยปฏิกิริยาย่อยคาโทดและอานอดมากกว่านี้และแต่ละปฏิกิริยาก็อาจมีกลไกและอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่างกัน ทำให้การทำนายพฤติกรรมของการกัดกร่อนเป็นไปได้ยาก แต่การทดลองโดยใช้เทคนิคไฟฟ้าเคมีจะทำให้ได้ข้อมูลที่รวดเร็วและตรงความเป็นจริงมากกว่าการคำนวณ นอกจากนั้นเทคนิคนี้ยังสามารถใช้ศึกษาพฤติกรรม การกัดกร่อนแบบต่างๆได้อย่างกว้างขวาง เช่น การกัดกร่อนแบบสม่ำเสมอ (General Corrosion) การกัดกร่อนแบบมุมอับ (Crevice Corrosion) และการกัดกร่อนภายใต้ความเค้น (Stress Corrosion Cracking) เป็นต้น และยังสามารถศึกษาได้ในสภาวะการใช้งานจริง

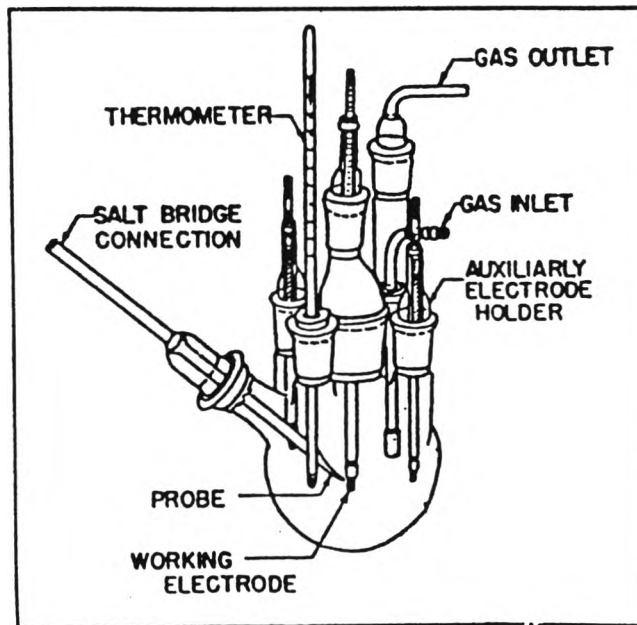
เทคนิคทางไฟฟ้าเคมีชนิดที่นิยมใช้ศึกษาพฤติกรรมของการกัดกร่อนของโลหะ ได้แก่ เทคนิคโพเทนชิโอสแตติกและเทคนิคโพเทนชิโอสแตติก ซึ่งอาศัยการวัดหาความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าของโลหะตัวอย่างในสารละลายในรูปกราฟ โดยใช้เครื่องโพเทนชิโอสแตตดังรูปที่ 2.8 ก ป้อนพลังงานไฟฟ้าแก่เซลล์ดังรูปที่ 2.8 ข ซึ่งจะได้รูปกราฟมีลักษณะดังรูปที่ 2.9 แล้วทำการวิเคราะห์พฤติกรรมของการกัดกร่อนของโลหะจากลักษณะกราฟที่ได้



รูปที่ 2.7 ตัวอย่างความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคทางไฟฟ้าเคมีเปรียบเทียบกับการประยุกต์ใช้ทฤษฎีศักย์ไฟฟ้าร่วม [16]

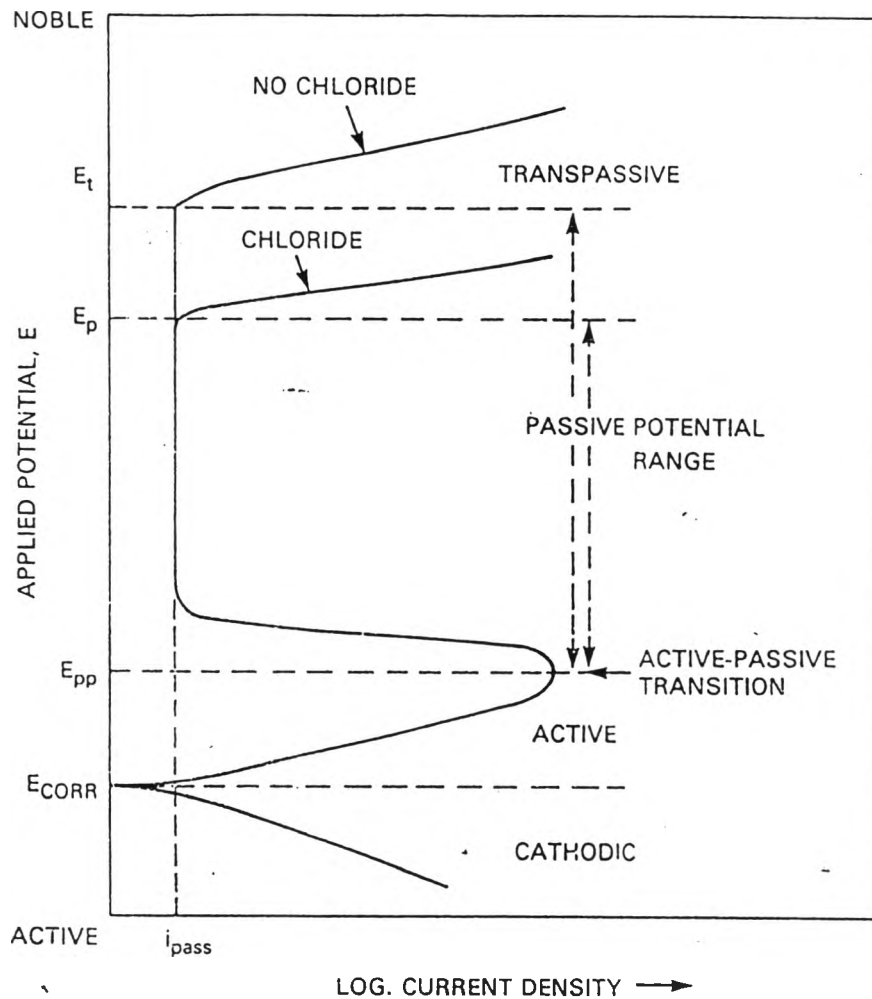


(ก)



(ข)

รูปที่ 2.8 (ก) เครื่องโพเทนชิโอสแตท (ข) เซลไฟฟ้า [27]



รูปที่ 2.9 ส่วนต่างๆ ที่สำคัญของเส้นโพลาริเซชัน [7]

ค่าศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อนหรือ E_{corr} คือจุดตัดของเส้นคาโทดิกและเส้นอโนดิก เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าต่อถึงจุดหนึ่ง กระแสกลับลดลงเนื่องจากเกิดขึ้นฟิล์มพาสซีฟ เรียกค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้เป็นจุดการเปลี่ยนแปลงแอคทีฟ-พาสซีฟ (active-passive transition) และค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าพาสซีฟเวชันปฐมภูมิ (primary passivation potentials) ใช้สัญลักษณ์ E_{pp} เมื่อทำการป้อนศักย์ไฟฟ้าต่อไปกระแสจะเริ่มลดลงจนคงที่ที่ค่าหนึ่งแม้จะเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์ต่อไปกระแสจะไม่เปลี่ยนแปลง ช่วงกราฟที่กระแสคงที่นี้เรียกว่าช่วงพาสซีฟ (passive zone) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวที่แสดงถึงความทนทานของฟิล์ม ถ้ายังเพิ่มศักย์ไฟฟ้าต่อไปอีกจะถึงค่าหนึ่งที่ชั้นฟิล์มพาสซีฟจะแตกทำให้กระแสเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเรียกช่วงที่เลยจุดนี้ว่า ช่วงทรานพาสซีฟ (transpassive zone) และเรียกศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้ว่าศักย์ไฟฟ้าทรานพาสซีฟ ใช้สัญลักษณ์ E_t ศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้เป็นค่าที่โลหะเริ่มกัดกร่อนเฉพาะที่ คือ การกัดกร่อนแบบรูเข็ม (pitting corrosion) ซึ่งหากป้อนศักย์ไฟฟ้า

เกินค่า E_p จะเกิดการแตกของชั้นฟิล์มพาสซีฟจุดใหม่เพิ่มขึ้น และชั้นฟิล์มจุดที่แตกเดิมจะมีการขยายตัวของรูเข็มใหญ่ขึ้น

จากรูปที่ 2.9 เปรียบเทียบเส้นโพลาริเซชันที่ได้จากการทดลองของโลหะตัวอย่างในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์ และสารละลายที่มีคลอไรด์พบว่าในสารละลายที่มีคลอไรด์จะให้ค่า E_p หรืออีกนัยหนึ่งเรียกว่า ศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อนแบบรูเข็ม (Pitting potential) ใช้สัญลักษณ์ E_p ต่ำกว่า และมีความกว้างช่วงพาสซีฟแคบกว่าเส้นโพลาริเซชันที่ได้จากการทดลองในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์

นอกจากนี้หากมีการสแกนศักย์ไฟฟ้ากลับหลังจากศักย์ไฟฟ้าเกินค่า E_p ดังแสดงในรูปที่ 2.3 (ก) จะพบว่าเส้นกราฟที่ได้จะไม่กลับตามแนวเดิม แต่จะตัดกับเส้นกราฟเดิมที่จุด E_{pr} ซึ่งเรียกว่าศักย์ไฟฟ้าป้องกัน (Protection Potential) ที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่าค่า E_{pr} โลหะจะไม่เกิดรูเข็มใหม่ และรูเข็มเดิมที่เกิดอยู่แล้วจะไม่ขยายตัวต่อไป แต่ที่ศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าค่านี้อุณหภูมิเข็มเดิมจะยังคงขยายตัวต่อไปได้แต่จะไม่มีการแตกของชั้นฟิล์มพาสซีฟเพิ่มขึ้นจนกว่าจะถึงจุด E_p

2.2.2 การวิเคราะห์เคมีเชิงคุณภาพ

การวิเคราะห์เคมีเชิงคุณภาพเป็นสาขาหนึ่งทางเคมีซึ่งเกี่ยวข้องกับวิธีการวิเคราะห์สารเคมีที่ไม่ทราบชนิด (unknown substances) ที่ปะปนอยู่ในสารที่ตรวจสอบแต่ไม่ใช้การหาปริมาณสารที่ไม่ทราบนั้น ซึ่งมีด้วยกันหลายวิธีขึ้นอยู่กับชนิดของสารหลัก วิธีที่ใช้หาสารปะปนในสารละลายที่สะตกและทราบผลได้อย่างรวดเร็วได้แก่ การใช้ตัวรีเอเจนต์ (reagent) เข้าทำปฏิกิริยากับสารที่ต้องการวิเคราะห์เพื่อให้เกิดสารประกอบตกตะกอนหรือเปลี่ยนสถานะออกซิเดชัน ซึ่งจะเปลี่ยนเป็นสีต่างๆ ที่เห็นได้ชัดเจน

เนื่องจากระหว่างการทำกรทดลองหาเส้นโพลาริเซชันของโลหะจะมีการแตกตัวเป็นไอออนของธาตุองค์ประกอบโลหะลงในสารละลายที่ใช้ในการทดสอบ จึงต้องอาศัยการวิเคราะห์เคมีเชิงคุณภาพมาใช้ในการตรวจสอบไอออนของโลหะที่เป็นองค์ประกอบหลัก เช่น ถ้าโลหะนั้นเป็นเหล็กกล้าไร้สนิม 316L องค์ประกอบหลัก ได้แก่ เหล็ก โครเมียม นิกเกิล แมงกานีส และโมลิบดีนัม การวิเคราะห์ดังกล่าวจะเป็นแนวทางหาเหตุผลทางไฟฟ้าเคมีอธิบายความเป็นไปได้ของกลไกที่ทำให้เกิดการกัดกร่อน สารเคมีและวิธีการตรวจสอบที่ใช้ในการตรวจสอบหาไอออนของธาตุองค์ประกอบหลักของเหล็กกล้าไร้สนิม 316L แสดงดังตารางที่ 2.1 [21,22] และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการที่ (2.1) - (2.10)

ตารางที่ 2.1 แสดงรีเอเจนต์ที่ใช้ในการทดสอบอ็อนในองค์ประกอบของเหล็กกล้าไร้สนิม 316L และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

อ็อน	รีเอเจนต์ที่ใช้ตรวจสอบ	สภาวะการตรวจสอบ	ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น	สมการ
Fe^{2+}	$C_4H_6N_2O_2H_2$	ต่าง	เกิดสารละลายสีแดงของ $Fe(C_4H_6N_2O_2H)_2$	(2.1)
Fe^{3+}	$K_4Fe(CN)_6$	กรด	เกิดสารละลายสีฟ้าของ $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	(2.2)
Cr^{3+}	NH_4OH	สารละลายน้ำ	เกิดตะกอนลักษณะเยลลี่สีขาวของ $Cr(OH)_3$	(2.3)
Cr^{3+}	H_2O_2	ต่าง	เกิดสารละลายสีเหลืองของ CrO_4^-	(2.4.1) (2.4.2) (2.4.3)
$Cr_2O_7^{2-}$	$Pb(NO_3)_2$	สารละลายน้ำ	เกิดสารละลายสีเหลืองของ $PbCrO_4$	(2.5)
CrO_4^-	สารละลายอิมิตัวของ $Ni(C_4H_6N_2O_2H)_2$	ให้ความร้อนสารละลายจนแห้ง	เกิดการตกตะกอนของ $Ni(C_4H_6N_2O_2H)_2$ เนื่องจากการเปลี่ยน CrO_4^{2-} เป็น $Cr_2O_7^{2-}$ จะใช้ H^+	(2.6)
Mn^{2+}	$[Ag(NH_3)_2]OH$	ต่าง	เกิดตะกอนสีดำของ MnO_2	(2.7)
MnO_4^-	กระดาษกรอง	กรดอ่อนหรือกลาง	เกิดสีดำหรือน้ำตาลบนกระดาษกรองเนื่องจาก เซลลูโลสจะรีดิวซ์ MnO_4^- กลายเป็น MnO_2	(2.8)
Ni^{2+}	$C_4H_6N_2O_2H_2$	ต่าง	เกิดตะกอนสีแดงของ $Ni(C_4H_6N_2O_2H)_2$	(2.9)
MoO_4^{2-}	เมททีลีนบลู (Methylene Blue) และ $(N_2H_2)_2H_2SO_4$	สารละลายน้ำ	สารละลายสีฟ้าจะจางลงหรือหายไป เนื่องจากเมททีลีนบลูกลายเป็นเมททีลีนไวท์ (Methylene White)	(2.10)

