

CORROSION

ณรงค์ อัครพัฒนากุล

วิศวกรโลหการ กองโลหกรรม กรมทรัพยากรธรณี

อาจารย์พิเศษ ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Introduction

โดยทั่วไป การผุกร่อน (Corrosion) หมายถึง การสูญเสียเนื้อโลหะ โดยการเกิดปฏิกิริยากับสิ่งแวดล้อม อาจเป็นปฏิกิริยาเคมี หรือปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ซึ่งทำให้โลหะสูญเสียความแข็งแรงไปก่อนถึงเวลาอันสมควร ความเสียหายส่วนมากมักจะเกิดจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี คือ เกิดการผุกร่อนโดยมีสารละลายที่เป็น electrolyte ร่วมอยู่ด้วย อย่างไรก็ตาม ก็มีผู้ใช้คำว่า Corrosion ให้มีความหมายรวมถึงความเสียหายที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาทางฟิสิกส์ด้วย เช่น การกัดกร่อน (erosion) ซึ่งหมายถึงการที่โลหะถูกกัดเซาะให้ลึกลงเพราะผละเอียดยของวัสดุอื่นมาชนหรือกระแทกด้วยความเร็วสูง การแพร่ (diffusion) ของอะตอมของธาตุออกไปจากสารผสมก็จัดเป็น Corrosion แบบหนึ่ง ปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมี และทางฟิสิกส์อาจจะเกิดร่วมกันและสนับสนุนกันทำให้การผุกร่อนทวีความรุนแรงยิ่งขึ้น

Electrochemical Theory of Corrosion

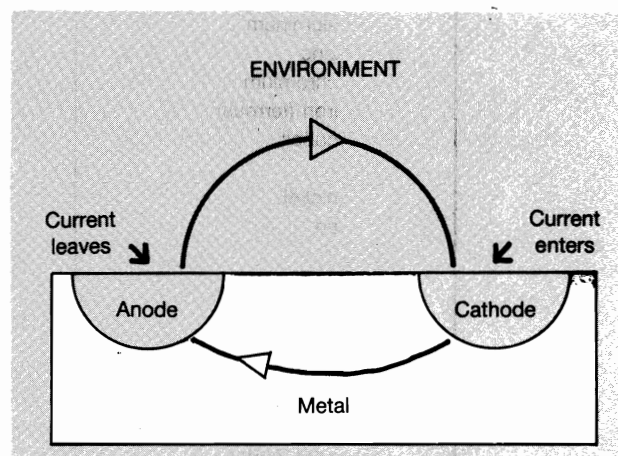
ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี แตกต่างจากปฏิกิริยาเคมีทั่วไป ในประเด็นที่ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีมีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากโลหะไปสู่สิ่งแวดล้อมและมีการเปลี่ยนแปลงของธาตุเป็น ion หรือ ion เป็นธาตุ การผุกร่อนโดยปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีจะเกิดขึ้นได้จะต้องมีองค์ประกอบดังนี้คือ

(ก) ต้องมีขั้ว anode และ cathode เกิดขึ้น เพื่อประกอบกันเข้าเป็นเซลล์ไฟฟ้า anode คือ ขั้วที่ anion (คือ ion ที่มีประจุลบ) วิ่งไปหาส่วน cathode คือ ขั้วที่ cation (คือ ion ที่มีประจุบวก) วิ่งไปหา

(ข) จะต้องมีทางให้กระแสไฟฟ้าไหลได้ครบวงจร คือจาก cathode ไปสู่ anode ในเนื้อโลหะและผ่านลงในสารละลายที่เป็น electrolyte (เช่นน้ำ) กลับมาสู่ cathode ดังรูปที่ 9.1 นี้หมายถึงกระแสสมมติ ส่วนกระแสที่เกิดขึ้นจริงคือ กระแสอิเล็กตรอนนั้นไหลสวน

ทางกับกระแสสมมติ

เขต anode จะเป็นเขตที่เกิดการผุกร่อน เพราะโลหะที่เป็น anode จะละลายลงเป็น positive ion ใน electrolyte และเคลื่อนที่ไปหา cathode



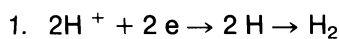
รูปที่ 1 Basic Diagram Showing Electrochemical Reaction

ปฏิกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นจะเป็นดังนี้ (สมมติว่า โลหะนั้นเป็นเหล็ก)

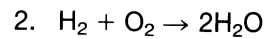


เหล็กละลายลงเป็น ferrous ion ใน electrolyte ส่วน electron จะเคลื่อนที่ในเนื้อโลหะจาก anode ไปสู่ cathode และ ferrous ion จะตกตะกอนลงเป็น $Fe(OH)_2$ สีขาว ซึ่งจะถูก oxidized ต่อไปเป็น $Fe(OH)_3$ หรือ Fe_2O_3 (สีสนิม) ต่อไป

ที่ **Cathode** อาจมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้หลายอย่าง เช่น



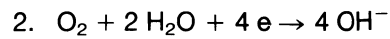
ปฏิกิริยานี้มักจะเกิดขึ้นในน้ำที่เป็นกรดมากๆ เช่น น้ำจากเหมือง ไฮโดรเจนไอออนที่มีอยู่ในน้ำหรือกรดจะทำปฏิกิริยารวมตัวเป็นก๊าซโมเลกุล ก๊าซที่เกิดขึ้นอาจจะเกาะตัวอยู่ในบริเวณ cathode ทำให้ไอออนอื่นๆ ไม่สามารถเคลื่อนที่เข้าไปรับอิเล็กตรอนได้อีก ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีก็จะหยุดชะงักลง (ไม่มี corrosion) ปรากฏการณ์อันนี้เรียกว่า polarization อย่างไรก็ตาม ปกติในน้ำหรือกรดที่สัมผัสกับอากาศ จะมีออกซิเจนละลายปนอยู่ด้วยเสมอ ฉะนั้น ออกซิเจนจะทำปฏิกิริยากับ H_2 เกิดเป็นน้ำ



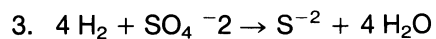
ปฏิกิริยานี้เรียกว่า cathodic depolarization

ด้วยเหตุนี้ น้ำที่ใช้ใน boiler จึงมักจะต้องไล่เอาอากาศ

ออกเสียก่อน (deaerate) หรือเติมสารจำพวก sulfite หรือ hydrazine ลงไปเพื่อขจัดออกซิเจนในน้ำให้หมดไป



ปฏิกิริยาอันนี้เรียกว่า oxygen reduction จะเกิดขึ้นตามปกติในน้ำธรรมชาติ ซึ่งไม่มีความเป็นกรดหรือต่างมากนัก



ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นโดยความช่วยเหลือของแบคทีเรียชนิดหนึ่ง (disulpho-vibrio disulphuricans) ซึ่งเป็นแบคทีเรียชนิด anaerobic คืออยู่ได้เฉพาะในที่ๆ ไม่มีอากาศและมีชีวิตอยู่ได้โดยอาศัยการเปลี่ยน sulphate ในน้ำให้เป็น sulphide ฉะนั้นแม้ในน้ำที่ได้ไล่อากาศออกหมดแล้ว แต่ถ้ามี sulphate ปนอยู่พอควรก็อาจจะเกิดการผุกร่อนได้โดยแบคทีเรียชนิดนี้

(ค) จะต้องมีความแรงดัน (driving force, or electric potential) หรือแรงเคลื่อนไฟฟ้า เพื่อให้กระแสไหล driving force ที่ว่านี้เกิดขึ้นเนื่องจากโลหะแต่ละชนิดมีอำนาจละลายลงใน electrolyte มากน้อยต่างกัน เมื่อโลหะ

Table 1 Electrode Potential Series of Metals and Alloys

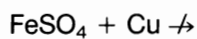
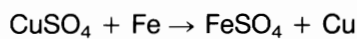
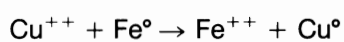
Electromotive Metal	Volt	Practical Series Materials
magnesium	-1.55	magnesium
aluminum	-1.33	zinc
zinc	-0.76	aluminum 25
chromium	-0.56	steel or iron
iron (ferrous)	-0.44	cast iron
cobalt	-0.29	18-8 stainless (active)
		lead
nickel	-0.23	nickel (active)
tin	-0.14	brasses
		copper
lead	-0.12	bronzes
hydrogen	-0.00	copper-nickel alloys
		monel
copper (cuprous)	+0.34	nickel (passive)
silver	+0.8	18-8 stainless (passive)
		silver
gold (auric)	+1.36	gold
		platinum

สัมผัสกับน้ำหรือสารละลายอื่น ๆ บางส่วนของโลหะจะละลายลงในน้ำในรูปของไอออนที่มีประจุบวก (cation) ความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นระหว่างโลหะกับน้ำหรือสารละลาย เรียกว่า solution potential ซึ่งจะมีค่าต่าง ๆ กันไปตามชนิดของโลหะและความเข้มข้นของสารละลาย ปกติเราวัดค่า solution potential ที่ความเข้มข้น 1 mol. ต่อ น้ำ 1,000 กรัม เป็นค่ามาตรฐานซึ่งเรียกเป็น electro-motive series หรือ electrode potential series ค่าเหล่านี้จะวัดเทียบกับไฮโดรเจน โดยกำหนดให้ solution potential ของไฮโดรเจนเป็นศูนย์

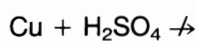
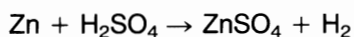
Table 1 แสดงถึง electrode potential (e.p.) ของธาตุ (โลหะ) ต่าง ๆ ซึ่งเราอาจสรุปได้ว่า

1. โลหะที่อยู่ด้านล่างของตารางเป็นโลหะที่มีตระกูล (noble) ส่วนโลหะที่อยู่ด้านบน เป็นโลหะที่ไวต่อการรวมตัว (Active) และมักจะพบอยู่ในรูปของสารประกอบ

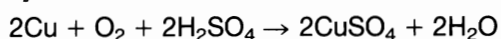
2. โลหะที่อยู่สูงกว่าในตาราง สามารถแทนที่ไอออนของโลหะที่อยู่ต่ำกว่า ซึ่งละลายอยู่ในสารละลายได้ เช่น เหล็กสามารถแทนที่ไอออนของทองแดงในสารละลายได้



3. สามารถบอกได้ว่าโลหะหนึ่งจะถูกกัดกร่อนด้วยกรดได้หรือไม่ โดยพิจารณาจากหลักเกณฑ์ในข้อ 2. คือ โลหะที่อยู่สูงกว่า H ในตาราง จะสามารถแทนที่ H⁺ ในกรดได้ แต่โลหะที่อยู่ต่ำกว่าไม่สามารถแทนที่ H⁺ ในกรดได้ นั่นคือ โลหะที่อยู่สูงกว่า H จะถูกกัดกร่อนด้วยกรด



ทองแดงอยู่ต่ำกว่า H ในตาราง จึงไม่ถูกกรดกัด แต่ในบางกรณีทองแดงถูกกรดกัดได้ เนื่องจากมีออกซิเจนอยู่ด้วย



4. เมื่อโลหะ 2 ชนิด สัมผัสกัน โลหะที่ไวกว่า (มี e.p. ต่ำ, อยู่ด้านบนของ Table) จะเป็น anode และจะฝุกร่อน ส่วนโลหะที่มี e.p. สูง หรือเรียกว่า noble กว่าจะเป็น cathode และจะไม่เกิด corrosion

5. เมื่อโลหะ 2 ชนิดสัมผัสกัน ความรุนแรงของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นพิจารณาจากผลต่างของ potential ถ้าต่างกันมากปฏิกิริยาก็จะรุนแรงมาก ฉะนั้นยิ่งโลหะคู่นั้นอยู่ห่างกันมากใน Table 1 การฝุกร่อนก็จะเป็นไปได้โดยรุนแรงยิ่งขึ้น เช่น

ทองแดง - อะลูมิเนียม ความแตกต่างของ

$$\text{potential} = 2.01 \text{ V.}$$

แมกนีเซียม - อะลูมิเนียม ความแตกต่างของ

$$\text{potential} = 0.67 \text{ V.}$$

ปฏิกิริยาจากโลหะคู่ทองแดง - อะลูมิเนียม จะรุนแรงกว่าโลหะคู่ แมกนีเซียม - อะลูมิเนียม

อย่างไรก็ตาม ค่า e.p. ใน Table เป็นค่ามาตรฐานสำหรับธาตุบริสุทธิ์ ในทางปฏิบัติ การที่วัตถุจะฝุกร่อนหรือไม่ขึ้นอยู่กับสภาพของผิววัตถุที่แตะกับ electrolyte อีกด้วย ตัวอย่างเช่น aluminum ซึ่งมีค่า e.p. ต่ำมากแต่กลับเป็นโลหะที่ใช้งานอยู่ทั่วไปและทนทานดีพอควร ปรากฏการณ์ที่โลหะมีค่า e.p. ต่ำและควรจะฝุกร่อนง่าย ๆ แต่กลับสามารถทนทานได้ดี และมีลักษณะคล้ายกับว่าเป็นธาตุ noble ดังนี้ เรียกว่า passivation หรือเรียกว่าโลหะนั้นอยู่ใน passive state สำหรับ aluminum เมื่อถูกใช้งานในอากาศ ผิวของมันจะถูก oxidized เป็น Al₂O₃ ซึ่งติดแน่นบนโลหะ เลยช่วยป้องกันเนื้อโลหะข้างใต้ไม่ให้ฝุกร่อนต่อไป แต่ถ้าเราใช้ aluminum ในที่ ๆ ไม่มีอากาศหรือในที่ ๆ ผิว Al₂O₃ จะถูกทำลายได้โดยง่าย (เช่นในท่อ steam condenser หรือในสภาวะเป็นด่าง) aluminum ก็จะถูกอยู่ใน active state และจะฝุกร่อนได้โดยรวดเร็ว ทางขวามือของ Table 9.1 แสดงถึงตำแหน่ง potential ของโลหะตามที่ใช้งานจริง ๆ

Types of Electrochemical Corrosion Cells

ขั้ว anode และ cathode ที่จะเกิดขึ้น อาจจะมีอยู่ติด ๆ กันหรือห่างกันมาก ๆ ในโลหะชนิดเดียวกันหรือต่างชนิดกันก็ได้ ลักษณะของ cells ที่จะเกิดขึ้นได้แก่ :-

1. Two-metal cell (Galvanic cell) ขั้ว anode และ cathode เป็นโลหะต่างชนิดกัน โลหะที่มี e.p. ต่ำ จะเป็น anode และฝุกร่อนไป ปริมาณการฝุกร่อนเป็นอัตราส่วนกับปริมาณของกระแสที่ไหลและน้ำหนักอะตอมของธาตุ (Faraday's law)

2. Single-metal cell ถึงแม้ว่าจะมีโลหะเพียงชนิดเดียวก็อาจจะเกิด anode และ cathode ขึ้นได้ โลหะที่ใช้ในอุตสาหกรรมมักจะไม่ใช้โลหะบริสุทธิ์ (ซึ่งอาจจะเป็นเพราะโลหะบริสุทธิ์ราคาแพงเกินไปหรือเพราะมีความแข็งแรงน้อยกว่าโลหะผสม) ตัวอย่างเช่น เหล็ก จะมี iron carbide หรือ structure ต่าง ๆ ชนิดของเหล็กปะปนอยู่ หรือแม้แต่ในเนื้อโลหะที่บริสุทธิ์เอง ตามบริเวณขอบ grain, การเรียงตัวของอะตอมก็ไม่สมบูรณ์ คือมีจุด dislocations ต่าง ๆ ดังกล่าวแล้วในบทที่ 1 ความไม่เป็นเนื้อเดียวกันตลอด (heterogeneity) ในเนื้อโลหะเหล่านี้ จะทำให้เกิดข้อของ corrosion ขึ้นได้ ตามบริเวณของ grain จะเป็น anode

3. Concentration cell แม้ในเนื้อโลหะที่ homogeneous จริง ๆ การผุกร่อนก็อาจจะเกิดขึ้นได้เนื่องจาก electrolyte ที่สัมผัสกับโลหะมีความเข้มข้นแตกต่างกัน เราอาจจะสร้างเซลล์ไฟฟ้าขึ้นได้ โดยเอาปลายข้างหนึ่งของแผ่นทองแดงจุ่มลงในกรด HCl เข้มข้น 10% อีกปลายหนึ่งจุ่มในกรด HCl เหมือนกันแต่เข้มข้น 5% โดยนำกรดทั้งสองถูกคั่นไว้ด้วยเยื่อบาง ๆ ที่น้ำซึมผ่านได้ จะปรากฏว่ามีกระแสไฟฟ้าไหลในแผ่นทองแดงนั้น, cell ไฟฟ้าแบบนี้เรียกว่า concentration cell ข้อที่อยู่ในกรดที่เจือจางกว่า จะเป็น anode

ถ้าเราหยดน้ำลงบนแผ่นเหล็ก ออกซิเจนที่ละลายอยู่ในน้ำจะทำปฏิกิริยากับเหล็กเกิดเป็น Fe^{+2} (หรือในสภาพ $Fe(OH)_2$) ตามบริเวณขอบหยดน้ำจะมีออกซิเจนจากอากาศละลายเข้าไปซดเซยอยู่เรื่อย ๆ แต่ตรงกลางหยดน้ำ ปริมาณออกซิเจนจะมีน้อยกว่าที่ขอบ เพราะออกซิเจนจะซึมผ่านหยดน้ำเข้าไปอย่างช้า ๆ นี่ก็คือลักษณะของ concentration cells (คิดตามความเข้มข้นของออกซิเจนที่ต่างกันระหว่างผิวกับตรงกลางหยดน้ำ) โลหะที่อยู่ติดกับน้ำยาเจือจาง คือตรงกลางหยดน้ำ ที่มีออกซิเจนน้อยจะเป็น anode และจะถูกกัดกร่อน ส่วนที่ขอบ จะเป็น cathode เมื่อ Fe^{+2} เคลื่อนที่ออกมาใกล้ขอบก็就会被 oxidized เป็น Fe^{+3} ซึ่งจะตกตะกอนลงเป็น $Fe(OH)_3$ ในรูปของสนิมสีน้ำตาล คราวนี้ concentration cell จะทวีความรุนแรงยิ่งขึ้น เพราะสนิมจะกั้นการซึมของออกซิเจน ทำให้ความเข้มข้นต่างกัน

มากกว่าเดิม การผุกร่อนจะดำเนินไปเรื่อย ๆ จนเนื้อเหล็กเป็นรู (pit) ซึ่งอาจจะลึกมาก

Corrosion cell อาจจะได้โดยสาเหตุอื่น ๆ เช่น เกิดจากการผ่านกระแสไฟฟ้าจากภายนอกเข้าไปในโลหะ จุดที่กระแสไฟฟ้าไหลออกจะเป็น anode หรือเกิดจากอุณหภูมิที่แตกต่างกันในโลหะ ปลายที่ร้อนจะเป็น anode

Forms of Corrosion

ลักษณะของการผุกร่อนอาจจะแบ่งออกได้เป็น 9 แบบ ตามสาเหตุที่เกิด และแบบหรือรูปที่มองเห็นได้ดังนี้

1. Uniform Attack เป็นแบบธรรมดาที่สุดของ electrochemical cell การผุกร่อนมีทั่วไป ตลอดผิวที่ติดกับ electrolyte โลหะจะบางลงทุกที่จนกระทั่งใช้งานไม่ได้ corrosion แบบนี้ถึงแม้จะทำความเสียหายมาก แต่ในวิศวกรรม ไม่สู้เป็นปัญหาเพราะการผุกร่อนเป็นไปด้วยอัตราคงที่ เราสามารถจะกะประมาณอายุใช้งานของโลหะได้โดยการตรวจสอบง่าย ๆ

การป้องกันและการแก้ไข

- (1) เลือกใช้วัสดุอื่นที่เหมาะสมกว่า
- (2) ใช้สารยับยั้ง
- (3) การชุบเคลือบผิวโลหะ และการฉาบผิวโลหะด้วยสารอื่น

2. Pitting ผุกร่อนแบบเป็นรูลึกลงไปโลหะ ปริมาณโลหะที่ถูกกัดกร่อนไปเป็นส่วนเล็กน้อย และโลหะส่วนที่ดีก็ยังมีอยู่มาก แต่ชิ้นส่วนอาจจะใช้ไม่ได้เพราะรั่วหรือทะลุเสียแล้ว การผุกร่อนแบบนี้เป็นแบบที่ทำความเสียหายได้มาก การตรวจสอบหรือทดลองก็ทำได้ยาก บางคราวปรากฏอาจจะเล็กน้อยทีเดียว จนแทบมองไม่เห็น แต่ข้างในเป็นโพรงใหญ่ก็มี pitting มักจะเกิดในสภาพน้ำนิ่ง สาเหตุที่ทำให้เกิด คือ-

ก. เกิดจาก concentration cell ตามบริเวณปะปนได้ทั้งหมด ตามมุมอับต่าง ๆ เมื่อเกิดการผุกร่อนสนิมหรือวัตถุแปลกปลอมอื่น ๆ จะช่วยกันให้ concentration ระหว่าง anode กับ cathode ต่างกันมากขึ้น การผุกร่อนจะดำเนินไปเป็นจุด ๆ ลึกลงไปในโลหะมากขึ้นทุกที

ข. เกิดในน้ำที่มี chloride อยู่ เช่นน้ำทะเล ส่วนมากมักจะเกิดกับ aluminum หรือ stainless steel ซึ่งเป็นโลหะที่อาศัย passivation ในรูปของ oxide film ตามผิวเพื่อป้องกันการผุกร่อน ถ้าผิว oxide film เกิดเป็นรูขึ้นมา โลหะที่จุดนั้นก็ผุกร่อนได้ง่าย ยิ่งถ้าอยู่ในสภาพน้ำนิ่ง ปริมาณออกซิเจนในน้ำก็อาจจะน้อย ทำให้การเกิด oxide film เพื่อป้องกันผิวเป็นไปได้ช้า ฉะนั้นโลหะจะ pit เป็นรูได้ง่าย ในทางตรงกันข้าม ถ้าน้ำถ่ายเทไปมาอยู่เสมอ แต่น้ำมีความเร็วไม่มากนัก โอกาสที่โลหะจะมี oxide film เพื่อทำให้ผิวเป็น passive ก็มีมากยิ่งขึ้น pitting ในลักษณะนี้ ไม่จำเป็นต้องเกิดตามมุมอับเลยก็ได้

การป้องกันและแก้ไข

(1) กรรมวิธีป้องกันและแก้ไขปัญหาการผุกร่อนแบบ concentration cell จะช่วยผ่อนคลายปัญหาการผุกร่อนทาง pitting ด้วยเสมอ

(2) ไม่ควรนำโลหะที่เกิด pitting ได้ง่าย หรือมีแนวโน้มอย่างชัดเจนว่าจะเกิด pitting ไปใช้ผลิตเป็นอุปกรณ์ในโรงงาน

(3) โลหะบางชนิดมีความสามารถต้านทานต่อการเกิด pitting ได้ดีกว่าโลหะอื่น ๆ ตัวอย่างเช่น เหล็กสเตนเลส ชนิด 18-8 ที่มี โมลิบดีนัม 2% กลายเป็นเหล็กสเตนเลส ชนิด 316 ซึ่งความต้านทานการเกิด pitting เพิ่มขึ้นอย่างมากมาย การเติมโลหะโมลิบดีนัม ช่วยเพิ่มความสามารถในการปกป้อง ซึ่งเป็นผลมาจาก passive surface มีเสถียรภาพเพิ่มขึ้นมากนั่นเอง

เหล็กสเตนเลส 304 (18-8) กับ 316 จึงมีพฤติกรรมแตกต่างกันมาก ชนิด 304 จัดว่าไม่เหมาะในการใช้งานกับน้ำทะเล แต่ชนิด 316 ใช้งานในน้ำทะเลได้ดี

(4) การใช้สารยับยั้ง (inhibitors) เติมลงในสิ่งแวดล้อมที่อาจจะก่อให้เกิด pitting ได้ง่าย ซึ่งสารยับยั้งนี้คือสารเคมีที่ไปขัดขวางไม่ให้องค์ประกอบหลักของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเกิดครบถ้วนทั้ง 4 ประการในเวลาเดียวกัน ดังนั้น corrosion จึงไม่เกิดขึ้น

3. Intergranular and knife-line attack แบบนี้มักจะเกิดกับ stainless steel Type 18-8 (คือมีโครเมียม 18% นิกเกิล 8%) ที่ได้รับ heat treatment

มาไม่ถูกต้อง ถ้า 18-8 S. steel ถูกทำให้ร้อนระหว่าง 510-760°C เช่นในการเชื่อมเป็นเวลานานพอสมควร (เรียกว่า sensitization) โครเมียมในเหล็กจะทำปฏิกิริยากับ carbon เป็น chromium carbide ตกตะกอนมาอยู่ตามบริเวณขอบ grain ฉะนั้นปริมาณของโลหะโครเมียมตามบริเวณใกล้เคียงขอบ grain จะมีน้อยกว่าปกติ โดยที่เหล็กชนิดนี้อาศัยโครเมียมเป็นตัวป้องกันการผุกร่อน (เพราะเกิดเป็น Chromium oxide film ป้องกันผิว) ถ้าตามขอบ grain มีโครเมียมน้อย เมื่อใช้งานในน้ำหรือกรด ก็จะเกิดการผุกร่อนโดย electro-chemical corrosion cells ได้โดยรวดเร็วตามบริเวณนั้นบางครั้งเนื้อเหล็กถึงกับร่อนหล่นลงมาเป็นเม็ด ๆ วิธีป้องกันก็คือ ต้องเผาเหล็กชนิดนี้ให้ร้อนถึง 1010-1120°C เพื่อให้ chromium carbide กลับคืนมาเป็นโครเมียมดั้งเดิม แล้วทำให้เย็นผ่านช่วง sensitization temp (510-760°C) โดยเร็ว

การป้องกันและแก้ไขปัญหา Intergranular Corrosion

(1) ทำให้เหล็กสเตนเลส นั้นร้อนถึงอุณหภูมิ 1065-1120°C แล้วทำให้เย็นโดยเร็ว ตะกอนโครเมียมคาร์ไบด์ จะละลายและการทำให้เย็นโดยเร็วทำให้ไม่มีเวลาพอที่จะเกิดโครเมียมคาร์ไบด์ใหม่

(2) ใส่โลหะอื่นที่รวมตัวกับคาร์บอน เป็นคาร์ไบด์ได้ดีกว่าโครเมียมเช่น Nb, Ta, Ti, ในปริมาณมากพอที่จะรวมตัวกับคาร์บอนในเหล็ก แล้วทำให้ไม่เกิดโครเมียมคาร์ไบด์

(3) ใช้เหล็กสเตนเลส ที่มีปริมาณคาร์บอนน้อยกว่า 0.03%

ที่เรียกว่า knife-line attack ก็เพราะว่าการผุกร่อนแบบ intergranular corrosion นี้ เกิดขึ้นกับเหล็กสเตนเลส ที่มีโลหะจำพวก Nb, Ta, Ti, เจืออยู่ด้วยโดยเฉพาะ ซึ่งเราเรียกว่าเป็นเหล็กสเตนเลสที่ถูก stabilized เพื่อป้องกันปัญหา intergranular corrosion แต่บางครั้งยังคงพบว่า Nb, Ta, Ti ประสบความล้มเหลวในการทำหน้าที่แย่งคาร์บอนมารวมตัวเป็นคาร์ไบด์ ทำให้ยังคงเกิดตะกอนโครเมียมคาร์ไบด์ได้ แต่การผุกร่อนที่เกิดขึ้นมีลักษณะเด่นเป็นพิเศษ คือ เกิดเป็นแนวแคบมากจนมี

ลักษณะเป็นเส้นตรง ดังนั้นโลหะจะขาดออกจากกัน เหมือนถูกตัดด้วยมีด

การป้องกันและหลีกเลี่ยงปัญหา knife-line attack คือการอบเหล็กสแตนเลส นั้น ให้ร้อนประมาณ 1065°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่โครเมียมคาร์ไบด์ ละลายเข้าสู่เนื้อเกรน แต่เกิดตะกอนไนโอเบียมคาร์ไบด์ (หรือคาร์ไบด์ของ Ta, Ti) ขึ้น ทำให้มีความต้านทานต่อทั้ง knife-line attack และ Intergranular Corrosion แบบทั่ว ๆ ไป

4. Galvanic (two-metal) Corrosion การผุกร่อนแบบนี้ต้องมีโลหะ 2 ชนิดประกอบกันเป็นเซลล์ไฟฟ้า โลหะที่เป็น anode จะผุกร่อนดังกล่าวแล้ว การผุกร่อนอาจจะเกิดเฉพาะจุดหรือมีอาณาเขตกว้างขวางก็ได้ สิ่งที่ควรจำก็คือ

ก. ในโครงสร้างที่มีโลหะ 2 ชนิดอยู่ติดกัน ควรจะมีฉนวนกัน

ข. ถ้าไม่มีฉนวนและจำเป็นต้องใช้โลหะต่างชนิดกัน โลหะที่มี e.p. ต่ำ และเป็น anode ต้องมีพื้นที่มาก เมื่อเทียบกับ cathode

สาเหตุที่ต้องมีพื้นที่ anode มาก ก็เพราะการผุกร่อนแบบนี้เป็นไปตาม Faraday's law การผุกร่อนเป็นไปตามปริมาณกระแสที่ไหล ถ้าพื้นที่ anode เล็ก current density ก็มาก การผุกร่อนเป็นไปอย่างรวดเร็ว ตรงกันข้าม ถ้า พ.ท. anode มาก การผุกร่อนก็กระจายทั่วไป อายุการใช้งานก็นานขึ้น

ตัวอย่างที่เห็นได้ง่ายก็คือ ถ้าใช้หมุดเหล็กยึดแผ่นทองแดง เช่นที่ใต้ท้องเรือ หมุดเหล็กก็จะถูกกัดกร่อนโดยรวดเร็วจนใช้งานไม่ได้ แต่ถ้าเป็นหมุดทองเหลือง (หรือโลหะอื่นที่มี e.p. สูง) ยึดแผ่นเหล็ก ถึงแผ่นเหล็กจะถูกกัดกร่อนไปบ้างแต่ก็ยังคงใช้งานได้นานพอควร

5. Erosion Corrosion แบบนี้มักจะมีให้เห็นได้มากในเครื่องจักรหรืออุปกรณ์ที่ต้องใช้กับน้ำหรือ liquid ที่มีความเร็วสูง เช่น ใบพัดของสูบน้ำ ข้อเสี้ยวของท่อ ฯลฯ การผุกร่อนเป็นไปด้วยเหตุ 2 อย่างร่วมกันคือ จาก electrochemical corrosion ธรรมดา และจากแรงกระแทกของน้ำหรือผงอื่น ๆ ที่มากับน้ำ โลหะบางชนิดอาจจะทนกับสภาพน้ำนิ่งได้ดี เพราะมี oxide film เกิดขึ้น แต่เมื่ออยู่ในสภาพน้ำไหลแรง หรือมีแรงกระแทก

ต่าง ๆ oxide film จะถูกทำลายไป โลหะก็จะผุกร่อนโดยเร็ว วิธีป้องกันก็คือ ต้องเลือกโลหะโดยตรวจสอบความคงทนของมันในสภาพที่มีการเคลื่อนไหวจริง ๆ

6. Dezincification แบบนี้เกิดกับทองเหลือง โดยเฉพาะมักเกิดกับทองเหลืองที่ใช้งานในน้ำเค็ม สังกะสีในทองเหลืองจะถูกละลายไปเหลือแต่ทองแดง ทำให้ทองเหลืองมีลักษณะพรุนขาดความแข็งแรง จะสังเกตเห็นได้ง่ายเพราะส่วนที่ถูก dezincification จะมีสีคล้ายทองแดง วิธีป้องกันก็คือ ต้องใช้ทองเหลืองซึ่งมีดีบุก antimony, arsenic, phosphorus ปนอยู่บ้าง เช่น admiralty metal (1% tin, 29% zinc, 70% copper) เป็นทองเหลืองที่ใช้งานกับน้ำทะเลโดยเฉพาะ

ปรากฏการณ์ที่ธาตุหนึ่งในโลหะผสมถูกกัดละลายออกไป เหลือแต่อีกธาตุหนึ่ง อย่างนี้ไม่ได้เกิดเฉพาะแต่กับทองเหลืองเท่านั้น โลหะผสมอย่างอื่น ๆ ก็อาจจะเกิดได้เช่นกัน

7. Concentration Cell Corrosion แบบนี้เกิดจาก concentration cell ซึ่งเป็นเซลล์ไฟฟ้า ที่มีความเข้มข้นของอิเล็กโตรไลต์แตกต่างกัน ตัวอย่างเช่น สมมติมีเซลล์ไฟฟ้าซึ่งมีทองแดงเป็นอิเล็กโตรด อยู่ในสารละลาย CuSO_4 เจือจางชั่วหนึ่ง และอีกชั่วหนึ่งอยู่ในสารละลาย CuSO_4 เข้มข้น เมื่อต่อครบวงจร จะมีกระแสไฟฟ้าไหลในวงจร โดยทองแดงด้านที่อยู่ในสารละลาย CuSO_4 เจือจางจะทำหน้าที่เป็น anode และเกิดปฏิกิริยา $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{++} + 2\text{e}^-$ ส่วนทองแดงด้านที่อยู่ในสารละลาย CuSO_4 เข้มข้น จะทำหน้าที่เป็น cathode และเกิดปฏิกิริยา $\text{Cu}^{++} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

สรุปได้ว่า สำหรับ concentration cell นั้น โลหะที่อยู่ในสารละลายที่เจือจางกว่าจะเป็นโลหะที่เกิด corrosion นอกจากนี้ concentration cell ยังรวมถึงโลหะที่สัมผัสกับอิเล็กโตรไลต์ที่มี O_2 ละลายอยู่ไม่เท่ากัน โดย corrosion จะเกิดที่ส่วนของโลหะที่อิเล็กโตรไลต์ มี O_2 น้อยกว่า ตัวอย่างเช่น ถ้ามีสิ่งสกปรก เกาะอยู่บนผิวของโลหะ ได้สิ่งสกปรกนี้มีปริมาณ O_2 น้อยกว่าบริเวณข้างเคียง ฉะนั้นโลหะที่อยู่ใต้สิ่งสกปรกจะเป็น anode เมื่อเทียบกับโลหะบริเวณข้างเคียง และจะเกิด corrosion ที่บริเวณใต้สิ่งสกปรกเราเรียกว่า corrosion เกิดจาก

differential aeration หรือ oxygen cell อีกตัวอย่างหนึ่งที่มีโอกาสพบเห็นบ่อยคือ เสาสะพานที่เป็นเหล็ก อาจเกิดการผุกร่อนขึ้นใต้น้ำ เพราะปริมาณออกซิเจนที่ละลายในน้ำจะมีอยู่สูงที่ผิวน้ำ และลดลงในระดับที่ลึกมากขึ้น ฉะนั้นจึงเกิดเป็น concentration cell ขึ้นได้ การผุกร่อนแบบนี้ ยังอาจเกิดขึ้นกับบริเวณที่เป็นร่อง หลุม ซึ่งมีการสะสมของ ions ต่าง ๆ ทำให้เกิดเป็น concentration cell หรือ oxygen cell ขึ้น โดยที่กันหลุมเป็น anode ต่อบริเวณข้างหลุม

8. Stress Corrosion การผุกร่อนแบบนี้เป็นผลของ corrosion ร่วมกับ Stress ในเนื้อโลหะ Stress มี 2 แบบ คือ Stress ภายนอกที่กระทำกับโลหะเนื่องจากการใช้งาน และภายในเนื้อโลหะเนื่องจากการขึ้นรูปโลหะ หรือการเชื่อม

การเกิด Stress Corrosion มักเริ่มจาก corrosion ที่จุดใดจุดหนึ่งบนผิวของโลหะแบบ pitting ซึ่งจะเป็นจุดเริ่มต้นของ Stress corrosion ที่กันของ pit จะมี stress เพิ่มขึ้นมากจนทำให้โลหะแยกออกจากกันได้ โลหะก็จะขาดต่อไปอีกโดยเร็ว เพราะมี stress ในเนื้อโลหะอยู่แล้ว ตัวอย่างเช่น ปลอกกระสุนทองเหลือง ซึ่งถูก cold working มาก ๆ อาจเกิด stress corrosion ขึ้นได้ โดยเฉพาะเมื่อถูกกับแอมโมเนีย

การป้องกันและการแก้ไข

(1) การอบโลหะที่อุณหภูมิสูง เพื่อคลายความเครียด และลด stress ในเนื้อโลหะลง

(2) ลดความรุนแรงของสิ่งแวดล้อมรอบโลหะนั้น เช่น ลดอุณหภูมิ ลดความเข้มข้นของสาร การใช้สารยับยั้ง

9. Fretting corrosion แบบนี้เป็น corrosion ที่เกิดจากการขัดสี ไม่เกี่ยวกับทฤษฎี electrochemical cell เลย ตัวอย่างเช่น ที่เพลาล้อรถ ที่จอดอยู่นาน ๆ (เช่นบนเรือเดินทะเล) ตรงที่เพลากับแบร็ง จะมีการขยับเคลื่อนไหวเล็กน้อยอยู่เสมอ การขัดสีระหว่างผิวทั้งสองนี้ จะทำให้อนุภาคของเหล็กหลุดออกมาและถูก oxidized โดยอากาศเป็น เหล็กออกไซด์ ยิ่งถ้ามีน้ำหนกกด การผุกร่อนก็มีมากยิ่งขึ้น การหล่อลื่นด้วยน้ำมันจะช่วยลดปริมาณการผุกร่อนลงได้บ้าง แต่ไม่หมด วิธีป้องกันที่

แท้จริงก็คือ ต้องไม่ให้มีการขยับเขยื้อนหรือขัดสีกันระหว่างผิวทั้งสอง หรือมีฉนวน ก็ให้มีการเคลื่อนไหวมาก ๆ ไปเลย

Prevention and Maintenance against Corrosion

การป้องกันและบำรุงรักษาเครื่องจักร อุปกรณ์ต่าง ๆ ไม่ให้ผุกร่อนไปโดยเร็ว อาจจะได้หลายวิธี ขึ้นอยู่กับราคา และสภาพสิ่งแวดล้อมที่มีอยู่ วิธีที่ใช้โดยทั่วไป ได้แก่-

1. Alloying or Using Better Corrosion-resistant Materials

วิธีนี้ใช้กันกว้างขวางในอุตสาหกรรมเคมี ซึ่งมักจะมีการผุกร่อนรุนแรง จนเหล็กธรรมดา หรือ steel ทนทานไม่ได้ จำเป็นต้องใช้โลหะผสมชนิดอื่น ๆ แทนตัวอย่าง เช่น ใช้ stainless steel กับ nitric acid, ใช้ nickel หรือ high nickel alloy กับสภาพที่เป็นต่างรุนแรง เป็นต้น ในหนังสือคู่มือต่าง ๆ ทางเคมี หรือทาง Chemical Engineering มักจะมีตารางบอกไว้ว่าโลหะชนิดใดควรจะใช้กับสภาพ corrosion อย่างไร อย่างไรก็ดี ควรจะจำไว้ว่าตารางประเภทนี้ จะบอกความคงทนของโลหะต่อสภาพ corrosion โดยประมาณเท่านั้น ก่อนที่จะใช้โลหะชนิดใด ควรจะได้มีการทดลองโลหะนั้น ๆ ในสภาพที่ใกล้เคียงกับความจริงเสียก่อน, stainless steel ในสภาพปกติอาจจะทนต่อกรด HNO_3 เป็นอย่างดี แต่ถ้าเหล็ก stainless นี้ได้รับการ sensitization คือถูกเผาให้ร้อนจาก 900-1400°C เช่นในการเชื่อมเหล็กประเภทนี้จะผุกร่อนได้โดยรวดเร็ว โดยเกิด intergranular corrosion

2. Cathodic Protection

วิธีนี้อาศัยหลักที่ว่า anode เท่านั้นที่จะผุกร่อน ฉะนั้นถ้าหาโลหะอื่นที่มี e.p. ต่ำ ราคาถูกมาเป็น anode และยอมให้โลหะนี้ผุกร่อนแทนเครื่องอุปกรณ์ที่มีราคาแพงได้ก็เป็นวิธีรักษาเครื่องอุปกรณ์แบบหนึ่ง ตัวอย่างเช่น ท่อน้ำมันที่ฝังในดินเราอาจจะใช้โลหะอื่น เช่นสังกะสี, aluminum ฯลฯ ติดต่อกับท่อ เพื่อให้โลหะเหล่านี้ทำหน้าที่เป็น anode และผุกร่อนไป ส่วนตัวท่อซึ่งเป็น cathode จะไม่มีการผุกร่อนในบางคราว เราอาจจะต้อง

ผ่านกระแสจากภายนอกเข้าไปในโลหะด้วย เพื่อบังคับให้ ส่วนที่เราต้องการป้องกัน ทำหน้าที่เป็น cathode จริงๆ (ส่วนที่กระแสไฟฟ้าไหลออกไปสู่ electrolyte คือส่วนที่จะเป็น anode) เหล็กชุบสังกะสีก็เป็นตัวอย่างหนึ่งของ cathodic protection ในกรณีที่แผ่นเหล็กถูกขีดข่วนหรือทะลุเป็นรู, สังกะสี ซึ่งมี e.p. ต่ำจะทำหน้าที่เป็น anode ป้องกันเนื้อเหล็กซึ่งเป็น cathode ได้พอสมควร

3. Metallic and Inorganic Coating

เราอาจจะป้องกันเนื้อโลหะโดยการฉาบผิวด้วยโลหะอื่น เช่นชุบโครเมียม nickel, ฯลฯ ซึ่งมีความคงทนดีกว่า จุดประสงค์ของวิธีนี้ก็คือป้องกันไม่ให้สิ่งแวดล้อมที่ผุกร่อนเข้ามาสัมผัสกับเนื้อโลหะได้ coating อาจจะเป็นสารอโลหะ เช่น กระจกเคลือบก็ได้

4. Organic Coatings

ป้องกันโดยฉาบผิว ด้วยสี, ยางแอสฟัลท์ ฯลฯ อย่างไรก็ตามสีที่ทาบนโลหะจะไม่สามารถป้องกันการผุกร่อนได้ทั้งหมด เพราะสีทุกชนิด จะมีรูพรุนขนาด microscopic อยู่บ้าง รูเล็ก ๆ เหล่านี้จะทำให้เกิดการผุกร่อนขึ้นได้อย่างรวดเร็ว

ในกรณีที่มีโลหะ 2 ชนิดอยู่ติดกัน สิ่งที่ต้องพิจารณาการทาสีก็คือ ควรจะต้องทาสีคลุมให้หมดทั้งโลหะที่มี e.p. ต่ำ และโลหะที่มี e.p. สูง หรือถ้าจำเป็นควรจะทำทับโลหะที่มี e.p. สูง คือโลหะที่ noble กว่าเท่านั้น ตัวอย่างในเรื่องนี้ก็คือน้ำเกลือที่ใช้ในอุตสาหกรรมเคมี ซึ่งมีการผุกร่อนมาก, เพื่อป้องกันการผุกร่อน เจ้าของโรงงานจึงสร้างถังโดยบุกันถังด้วย stainless steel และทาสีทับด้านข้างในของถัง (ซึ่งยังเป็นเหล็กธรรมดา)

แต่ไม่ทาสีทับ stainless steel ด้วย เพราะเข้าใจว่า stainless สามารถทนต่อการผุกร่อนได้ดีอยู่แล้ว ปรากฏว่าเมื่อใช้งาน ถังใบนี้เกิดผุกร่อนขึ้นตามด้านข้าง (ซึ่งเป็นเหล็กธรรมดาทาสีทับ) อย่างรวดเร็ว จนทะลุภายในเวลา 3 เดือน สาเหตุที่เป็นดังนี้ เพราะสีที่ใช้ทาทุกชนิดจะมีรูพรุนอยู่บ้าง ทำให้น้ำยาเข้าสู่สัมผัสกับเหล็ก เหล็กก็จะทำหน้าที่เป็น anode และมีแผ่น stainless ที่กันถังเป็น cathode ในกรณีนี้ anode มีขนาดพื้นที่เล็กมากเทียบกับพื้นที่ cathode การผุกร่อนซึ่งเป็นแบบ pitting จึงเป็นไปอย่างรวดเร็ว วิธีป้องกันที่ถูกควรจะเป็นทาสีทับที่ stainless steel เท่านั้น หรือไม่ทาสีทับหมดทั้งถัง

5. Metal Purification

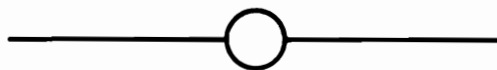
โลหะบริสุทธิ์จะมีอำนาจต้านทานการผุกร่อนได้ดีกว่าโลหะผสม อย่างไรก็ตามโลหะบริสุทธิ์มักจะมี ความแข็งแรงน้อยกว่าโลหะผสม ฉะนั้นวิธีนี้จึงใช้ได้เฉพาะกรณีพิเศษเท่านั้น เช่นใช้ aluminum บริสุทธิ์ 99% ในอุปกรณ์ที่ต้องสัมผัสกับ hydrogen peroxide ถ้า aluminum มีสารอื่นปน การผุกร่อนจะเป็นไปอย่างรวดเร็ว

6. Alteration of Environment

คือแก้ไขสภาพสิ่งแวดล้อมให้มีอำนาจกัดกร่อนน้อยลง โดยการใช้สารยับยั้ง (inhibitors) ตัวอย่างเช่นเติมสารประเภท sulfite ลงในน้ำที่จะใช้ใน steam boiler เพื่อขจัดออกไป เป็นการป้องกันการผุกร่อนโดยออกซิเจนใน boiler วิธีหนึ่ง

7. Use of Non-metals

กรณีที่ไม่มีโลหะที่จะทนต่อสภาพการผุกร่อนได้ เราอาจต้องใช้สารอโลหะ



๒