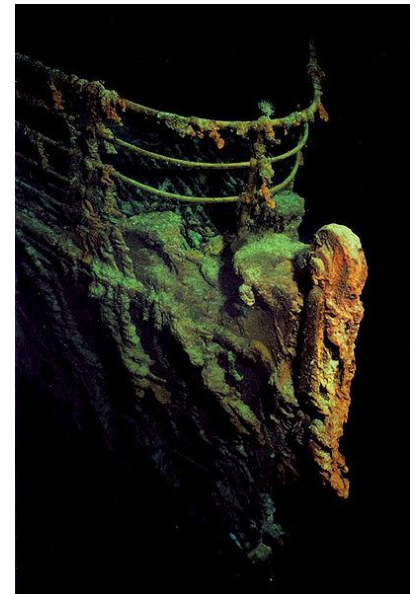




Corrosion



ISSUES TO ADDRESS...

- Why does corrosion occur?
- What metals are most likely to corrode?
- How do temperature and environment affect corrosion rate?
- How do we suppress corrosion?

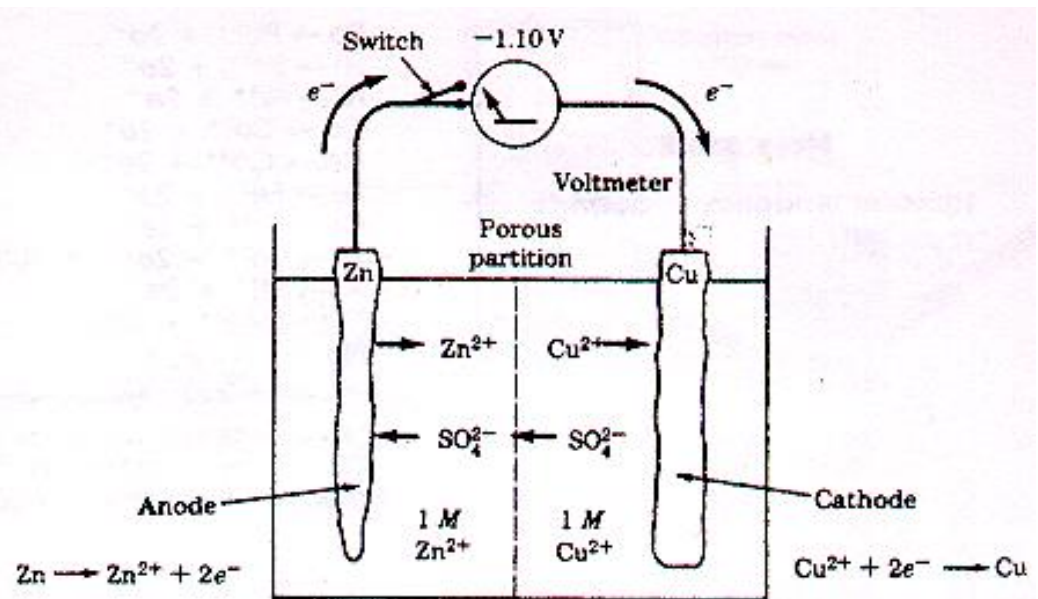
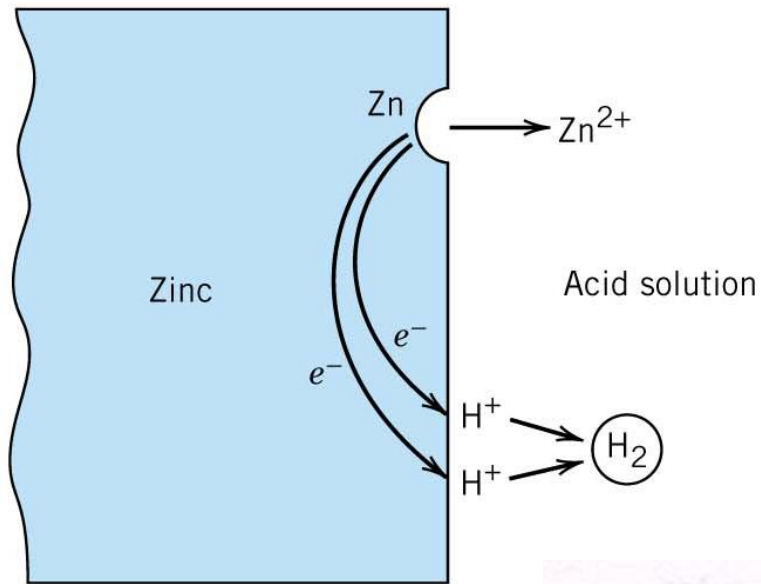
การผุกร่อน (CORROSION)

หมายถึง การสูญเสียเนื้อโลหะโดยการเกิดปฏิกิริยากับสิ่งแวดล้อม ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นปฏิกิริยาเคมี โดยที่อัตราการผุกร่อนนั้นจะขึ้นอยู่กับระดับความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยา และปัจจัยอื่นๆ เช่น แรงกด และการกัดเซาะ (Erosion) ซึ่งจะเป็นส่วนสนับสนุนต่อการเกิดการผุกร่อนได้ (Corrosion)

การผุกร่อนของวัสดุส่วนใหญ่จะเกิดจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี คือเกิดการผุกร่อนโดยมีสารละลายที่เป็น Electrolyte รวมอยู่ด้วย

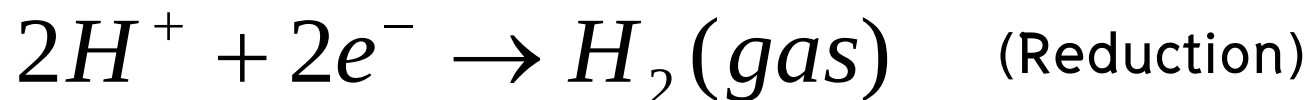
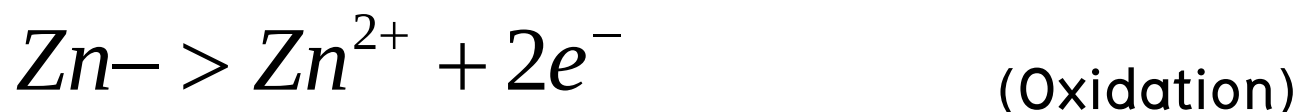
การผุกร่อนจะเกิดขึ้นกับโลหะเท่านั้น เช่น การเกิดสนิมบนเหล็ก ซึ่งเป็นผลลัพธ์ของปฏิกิริยาเคมีระหว่างเหล็กกับสิ่งแวดล้อม โดยโลหะที่ไม่ใช่เหล็กจะไม่เกิดสนิม ดังนั้นวิศวกรหรือสาขาที่เกี่ยวข้องจะต้องทราบถึงกลไกของการเกิดการผุกร่อน และต้องเข้าใจถึงสาเหตุและวิธีการป้องกันหรือวิธีการลดความเสียหายที่เกิดจากการผุกร่อนให้มากที่สุด

การผุกร่อนที่เกิดจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของโลหะ



ปฏิกิริยา Oxidation – Reduction

ยกตัวอย่างปฏิกิริยาระหว่างสังกะสีกับกรด (Hydrochloric (HCl))

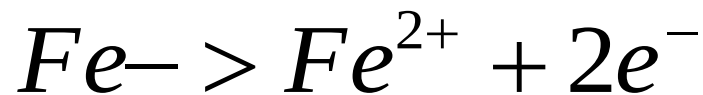


ผลรวมของปฏิกิริยา

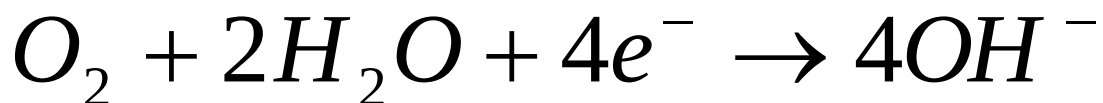
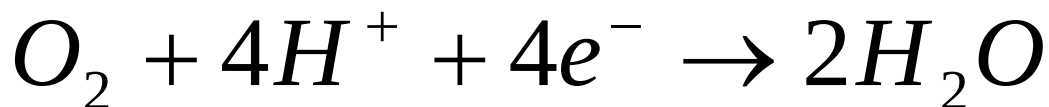
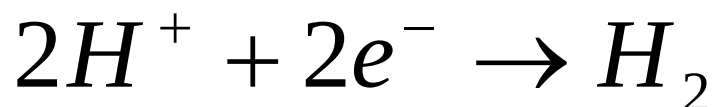


ข้อควรพิจารณาเกี่ยวกับ ปฏิกิริยา Oxidation – Reduction Half Cell คือ

1. Oxidation reaction จะเกิดขึ้นที่ขั้ว Anode โดยจะมีการแตกตัวของ Electron และอะตอมของโลหะออกมา ซึ่งที่ขั้ว Anode จะเป็นบริเวณที่เกิดการผุกร่อน เนื่องจากโลหะที่แตกตัวออกมาจะละลายไปเป็น Positive Ion ในสารละลาย Electrolyte และเคลื่อนที่ไปหาขั้ว Cathode โดยปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้



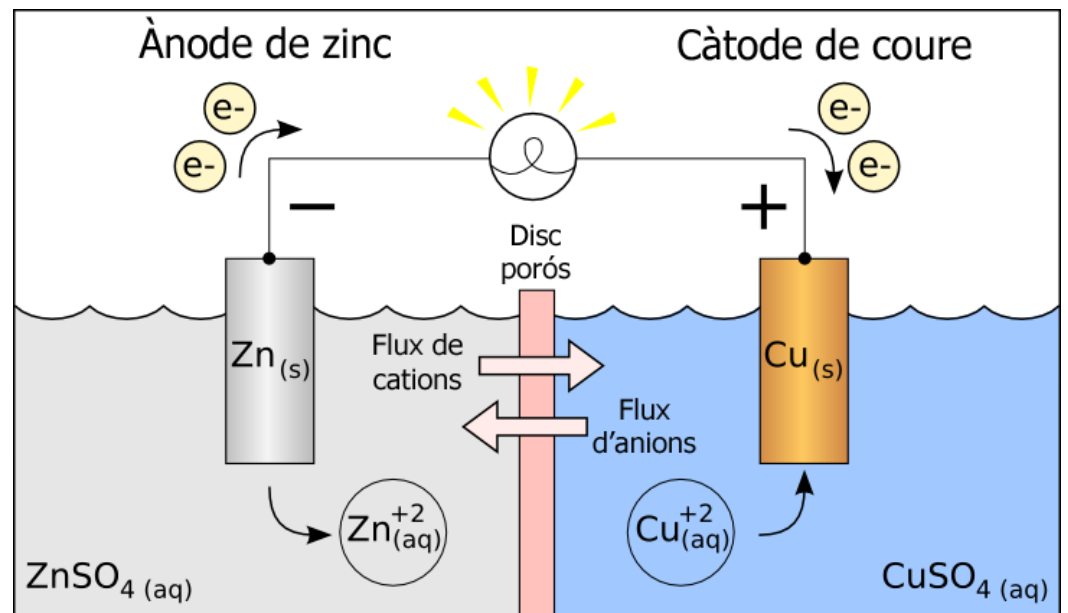
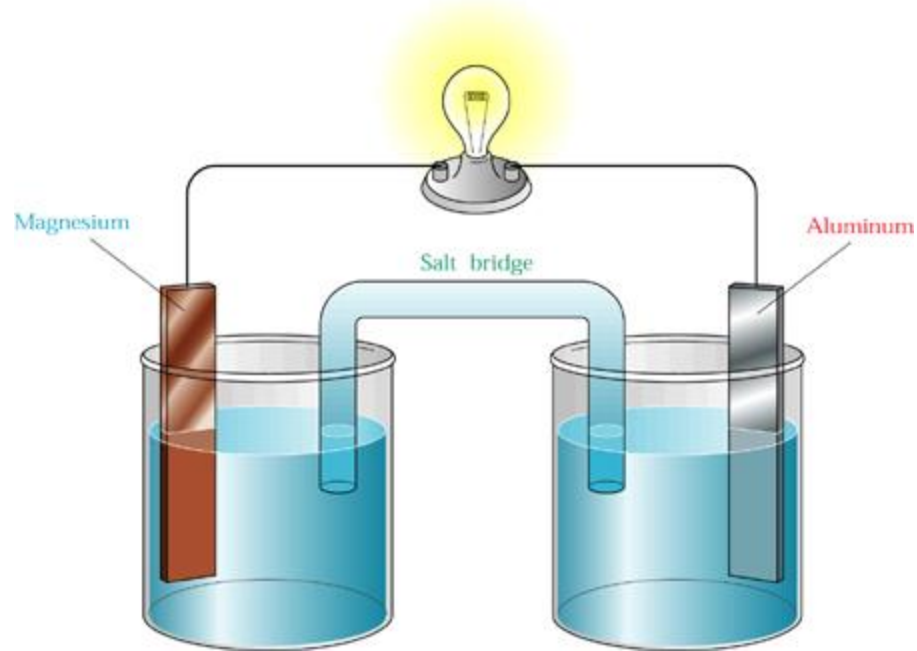
2. Reduction reaction จะเกิดขึ้นที่ขั้ว Cathode โดยอาจจะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้หลายขบวนการด้วยกัน เช่น



ประเภทของการผุกร่อน โดยปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (Types of Electrochemical Corrosion Cells)

1. TWO – METAL CELL (Galvanic Cell)

ขั้ว Anode และขั้ว Cathode จะเป็นโลหะต่างชนิดกัน โดยโลหะที่มีค่า Electrode Potential (E.P.) ต่ำกว่าจะประพฤติตัวเป็นขั้ว Anode ส่วนโลหะที่มีค่า E.P. สูงกว่าก็จะประพฤติตัวเป็นขั้ว Cathode ซึ่งเมื่อเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ขั้ว Anode ก็เกิดการผุกร่อนไป โดยที่ปริมาณการผุกร่อนจะเป็นอัตราส่วนกับปริมาณของกระแสไฟฟ้า และน้ำหนักอะตอมของโลหะนั้น (กฎของ FARADAY)



STANDARD EMF SERIES

- EMF series

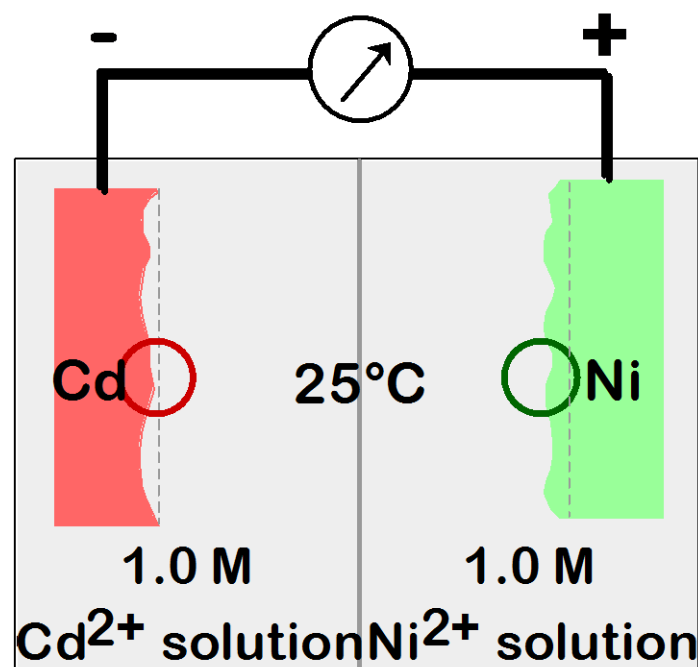
metal	
Au	+1.420 V
Cu	+0.340
Pb	- 0.126
Sn	- 0.136
Ni	- 0.250
Co	- 0.277
Cd	- 0.403
Fe	- 0.440
Cr	- 0.744
Zn	- 0.763
Al	- 1.662
Mg	- 2.262
Na	- 2.714
K	- 2.924

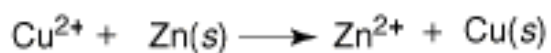
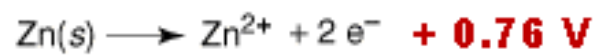
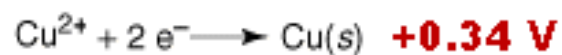
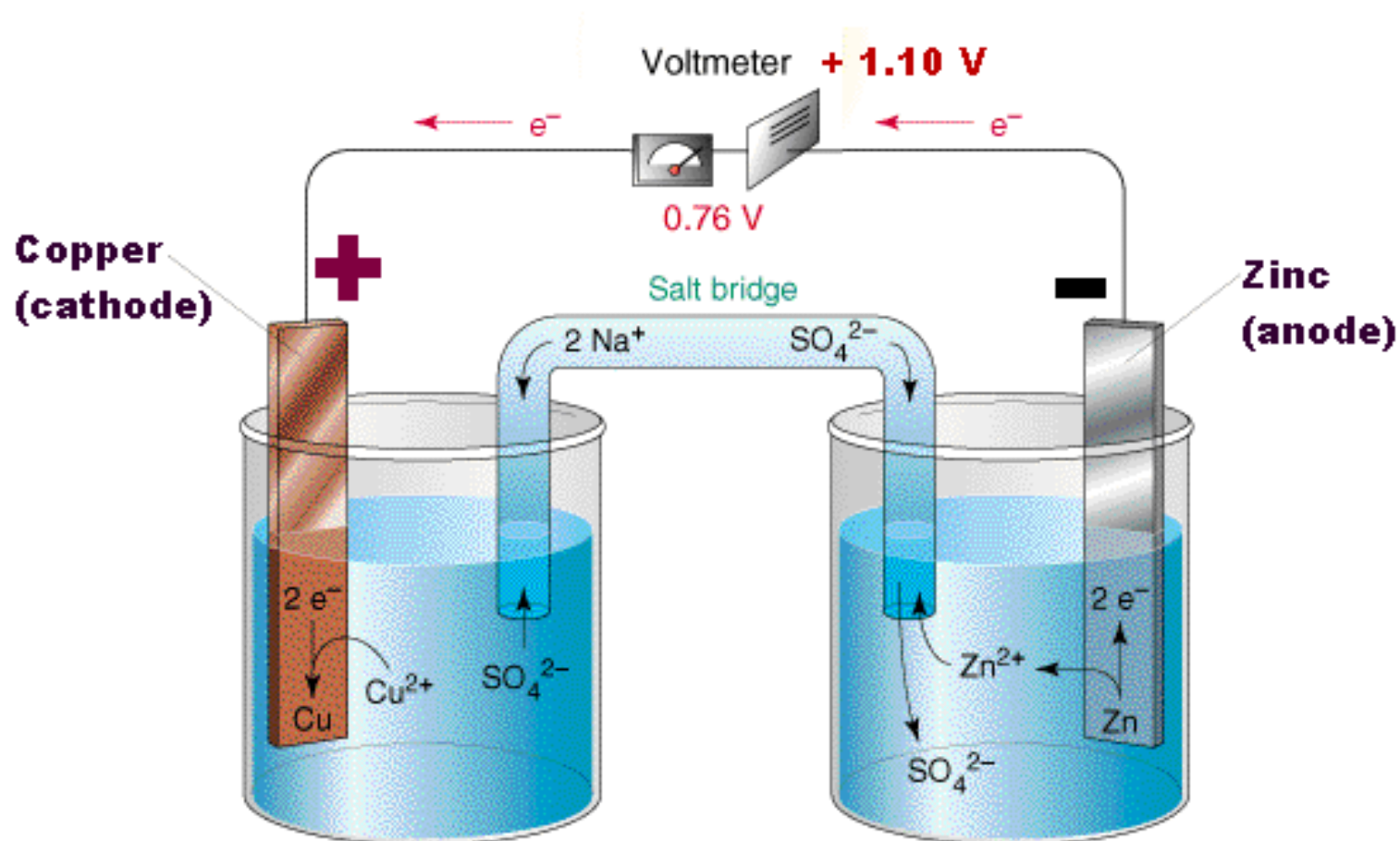
more cathodic ↑

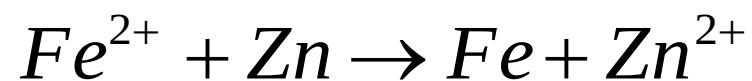
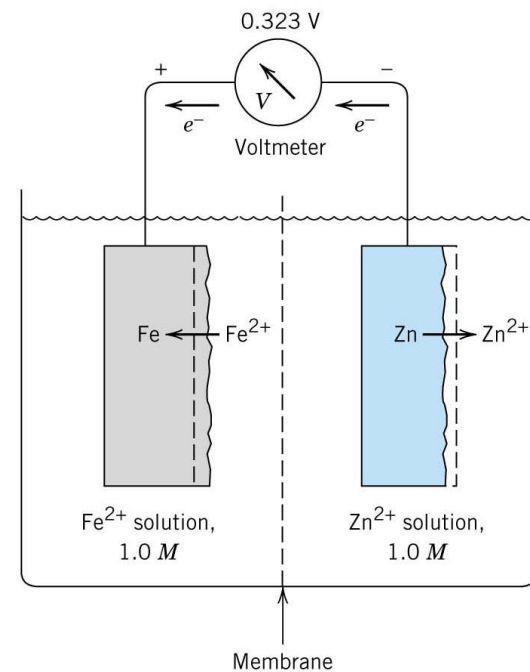
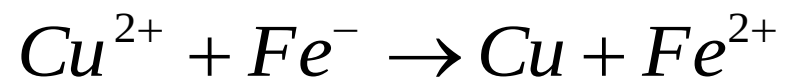
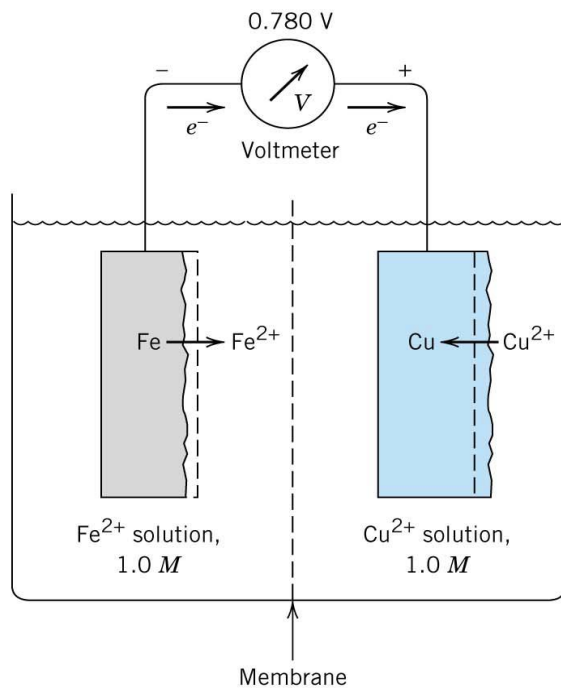
more anodic ↓

$\Delta V^{\circ} = 0.153\text{V}$

- Metal with smaller V°_{metal} corrodes.
- Ex: Cd-Ni cell







2. SINGLE – METAL CELL

เป็นการผูกเรือนจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่มีโลหะเพียงชนิดเดียวเท่านั้น และถึงแม้ว่าในระบบจะมีโลหะเพียงชนิดเดียวอยู่ก็ตามก็สามารถเกิดสภาวะของขั้ว Anode และขั้ว Cathode ขึ้นได้ เพราะโลหะที่เราใช้กันทั่วไปในภาคอุตสาหกรรม มักจะไม่ใช้โลหะบริสุทธิ์ ตัวอย่างเช่น เหล็ก ก็มักจะมีส่วนผสมของ IRON CARBIDE (Fe_3C) หรือส่วนผสมอื่นๆ ประกอบอยู่ด้วยเสมอ หรือแม้แต่โลหะบริสุทธิ์เองก็ตาม เราพบว่าบริเวณขอบเกรน (ขอบผลึก) จะมีการเรียงตัวของอะตอมที่ไม่สมบูรณ์ หรือที่เราเรียกว่า Dislocation หรือแม้กระทั่งความที่โลหะไม่เป็นเนื้อเดียวกันโดยตลอด (Heterogeneous) ซึ่งในเนื้อโลหะเหล่านี้จะทำให้เกิดขั้วของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีขึ้นได้ และ พบว่า**บริเวณขอบเกรนจะประพฤติตัวเป็นขั้ว Anode ส่วนภายในเนื้อเกรนจะประพฤติตัวเป็นขั้ว Cathode**

3. CONCENTRATION CELL

เป็นการผุกร่อนจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ในสารละลาย Electrolyte มีความเข้มข้นแตกต่างกัน ถึงแม้ว่าโลหะที่แช่ในสารละลายจะเป็นโลหะบริสุทธิ์ที่มีเนื้อเดียวกันก็ตาม ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่มีความเข้มข้นของสารละลาย Electrolyte ที่แตกต่างกันนี้ เราสามารถจำลองขึ้นมาได้โดยการนำเอาเหล็กบริสุทธิ์ ชนิดเดียวกัน 2 แท่ง แท่งแรกจุ่มลงในสารละลายของ Fe^{2+} ที่เจือจาง (0.001 M) และอีกแท่งจะจุ่มลงในสารละลายของ Fe^{2+} ที่เข้มข้น (0.01 M) โดยใช้เยื่อ Porous Membrane กั้นไว้ตรงกลางเพื่อไม่ให้อนุภาค Fe^{2+} แพร่เข้ามาปะปนกัน **โดยที่โลหะที่แช่อยู่ในสารละลายเจือจางจะเป็นขั้ว Anode และจะเกิดการผุกร่อน**

4. OXYGEN – CONCENTRATION CELL

จะเกิดขึ้นเมื่อเกิดความแตกต่างของ Oxygen เข้มข้นบนผิวของโลหะที่ขึ้น จะกระทั่งเกิดการ Oxidize ขึ้น การผุกร่อนประเภทนี้มักจะเกิดขึ้นกับโลหะที่เกิดการ Oxidized ได้ง่าย เช่น เหล็ก (Fe) ที่ไม่ได้มีการเคลือบสารป้องกันไว้

5. การผุกร่อนที่เกิดจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีแบบอื่นๆ

รูปแบบของการผุกร่อนนั้นอาจเกิดขึ้นได้จากสาเหตุอื่นๆ เช่น เกิดจากการผ่านกระแสไฟฟ้าจากภายนอกเข้าไปในโลหะ **ทำให้จุดที่กระแสไฟฟ้าไหลออกนั้นจะประพัตตัวเป็นขั้ว Anode** หรือการผุกร่อนอาจเกิดจากอุณหภูมิที่แตกต่างในชิ้นเดียวกัน ซึ่งบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงกว่าจะประพัตตัวเป็นขั้ว Anode และเกิดการผุกร่อนขึ้น

อัตราการผุกร่อน (Corrosion Rates)

$$W = \frac{ItM}{nF} = \frac{iAtM}{nF}$$

โดยที่	W	= น้ำหนักของโลหะ (g) ที่ผุกร่อนในสารละลาย ณ เวลา t วินาที
	I	= ค่าของกระแสไฟฟ้าที่ไหล (A)
	M	= มวลอะตอมของโลหะ (g/mol)
	n	= จำนวนของ e/atom ที่ถูกผลิต หรือที่ใช้ไปในขบวนการผุกร่อน
	F	= ค่าคงที่ของ Faraday (96,500 C/mol หรือ 96,500 A.s./mol)
	i	= ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า (A/cm ²)
	A	= พื้นที่หน้าตัดโดยเฉลี่ย (cm ²)

ตัวอย่าง กระบวนการชุบทองแดงด้วยกระแสไฟฟ้า มีการใช้กระแสไฟฟ้า 15 A ในการละลายทองแดงจากขั้ว Anode และชุบทองแดงที่ขั้ว Cathode ถ้าสมมติว่าไม่มีปฏิกิริยาข้างเคียง จงหาว่าจะต้องใช้เวลานานเท่าใดที่จะทำให้ทองแดงที่ขั้ว Anode เกิดการกัดกร่อน 8.50 กรัม ($M = 63.5 \text{ g/mol}$)

รูปแบบต่างๆ ของการผุกร่อน (Types of Corrosion)

1. Uniform Corrosion (General Attack Corrosion) เป็นรูปแบบธรรมดาที่สุด การผุกร่อนเกิดขึ้นทั่วๆ ไปตลอดผิวโลหะที่สัมผัสกับสารละลาย เนื้อโลหะจะบางลงทุกขณะ จนกระทั่งไม่สามารถใช้งานได้อีกต่อไป การผุกร่อนรูปแบบนี้ถึงแม้จะทำความเสียหายมาก แต่ในแง่วิศวกรรมแล้วถือว่าไม่เป็นปัญหา เพราะการผุกร่อนจะเป็นไปด้วยอัตราที่คงที่ เราสามารถประมาณอายุการใช้งานของโลหะได้โดยการตรวจสอบง่าย (ด้วยสายตา) นอกจากนั้นเรายังสามารถควบคุมได้ง่ายอีกด้วย

การป้องกันและแก้ไข

- เลือกใช้วัสดุอื่นๆ ที่เหมาะสมกว่า
- ใช้สารยับยั้งการผุกร่อน (Inhibitor)
- ชุบเคลือบผิวโลหะด้วยสารอื่น (Coating)

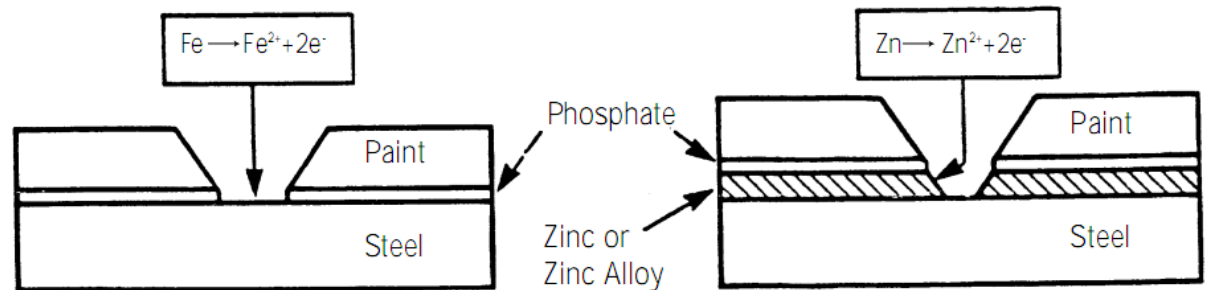


2. Galvanic Corrosion (Two – Metal Corrosion) การผุกร่อนรูปแบบนี้จะต้องมีโลหะ 2 ชิ้นมาประกบกันเป็นเซลล์ไฟฟ้า โดยโลหะที่ประพฤติตัวเป็นขั้ว Anode จะเกิดการผุกร่อน การผุกร่อนอาจจะเกิดเฉพาะจุด หรืออาจจะเกิดเป็นพื้นที่กว้างได้ ขึ้นอยู่กับรูปแบบของการประกบโลหะ

การป้องกันและแก้ไข

- ระหว่างโลหะทั้งสองควรมีฉนวนกัน
- โลหะที่เป็น Anode (E.P ต่ำ) ควรมีพื้นที่มากเมื่อเทียบกับพื้นที่ของขั้ว

Cathode

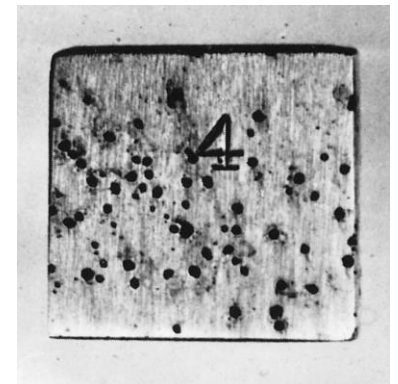


3. PITTING Corrosion

- สาเหตุเกิดจาก Concentration cell ตามบริเวณใต้ปะเก็น หัวหมุด ตะปู หรือตามมุมอับต่างๆ
- เกิดในสภาวะน้ำนิ่งที่มีคลอไรด์ผสมอยู่ เช่น น้ำทะเล มักจะเกิดกับโลหะประเภท Aluminum หรือ Stainless steel

การป้องกันแก้ไข

เลือกใช้โลหะชนิดที่มีความสามารถในการต้านทานการผุกร่อนแบบ Pitting มาใช้



Relative Pitting Resistance of Some Corrosion – Resistance Alloys

Stainless Steel Type 304

Stainless Steel Type 316

Haste-Alloy F, Nionel, or Durimet 20

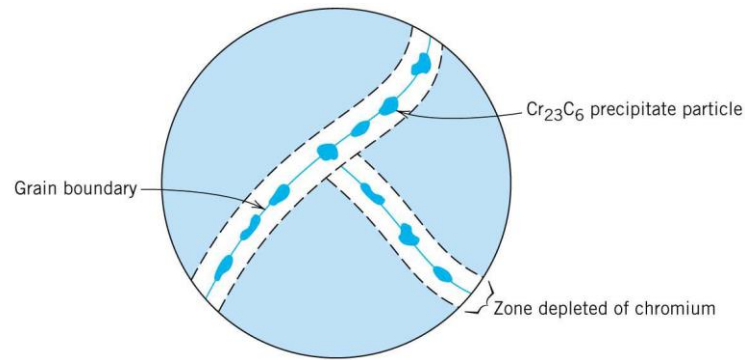
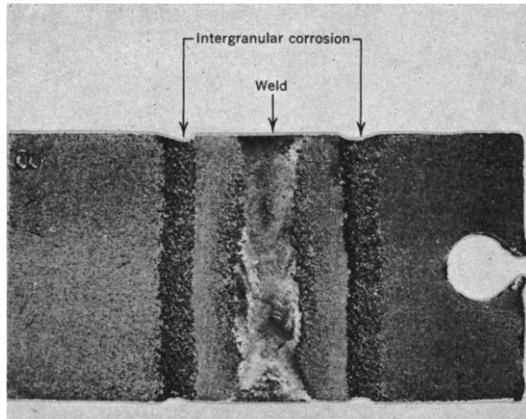
Haste-Alloy C, or Chlorimet 3

Titanium



Increasing
PITTING
Resistance

4. Inter-granular and Knife Line Attack



มักเกิดกับโลหะ Stainless steel ชนิด 18-8 ที่ได้ผ่านกระบวนการทางความร้อนมาไม่ถูกต้อง (510 – 780°C)

วิธีการแก้ไข

ต้องให้ความร้อนจนถึง 1010-1120 °C และชุบให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว

หรือผสมกับโลหะอื่นที่รวมตัวกับ C ได้ง่ายกว่า Cr เช่น Nb, Ta, Ti

5. Crevice Corrosion เป็นรูปแบบหนึ่งของ Electrochemical Corrosion ที่สามารถเกิดขึ้นได้ในรอยแยก รอยร้าว และภายใต้เกราะป้องกันผิวที่อยู่ในสารละลายนี้ การผุกร่อนแบบ Crevice นี้มักจะเกิดขึ้นกับโลหะผสมเช่น Stainless Steel, Titanium , Aluminum และ Copper Alloy

- การป้องกัน**
1. ใช้การเชื่อมแทนการใช้ตัว Riveted ในโครงสร้าง
 2. ออกแบบภาชนะที่มีรูระบายเพื่อป้องกันการสะสมตัวของสารละลาย
 3. ใช้ปะเก็นที่ไม่ดูดซับสารละลาย เช่น Teflon



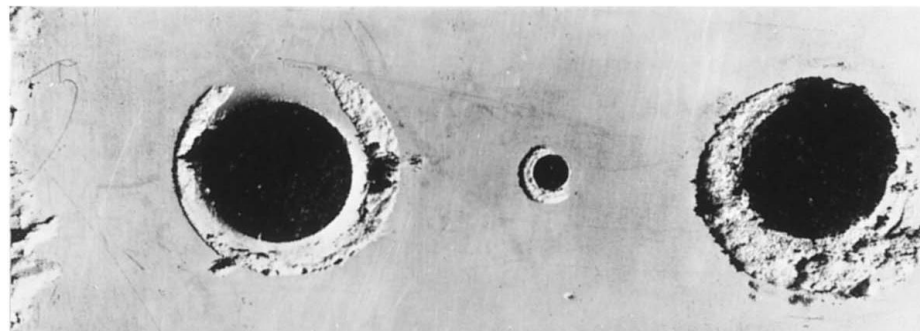
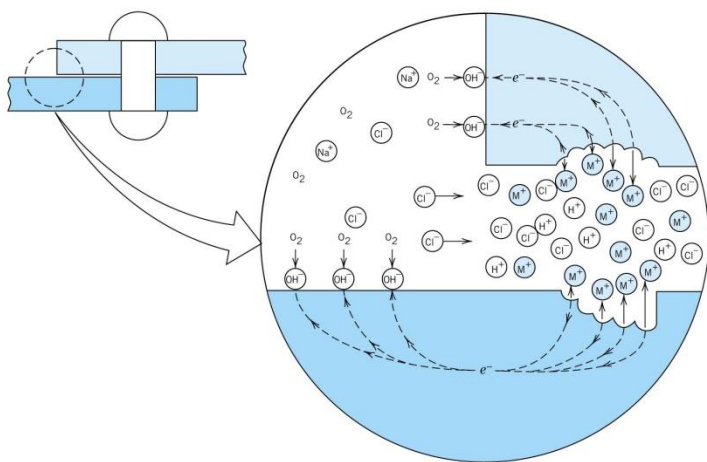


FIGURE 17.7 Schematic illustration of the mechanism of crevice corrosion between two riveted sheets. (From M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edition. Copyright © 1986 by McGraw-Hill Book Company. Reproduced with permission.)



6. Erosion Corrosion การผุกร่อนรูปแบบนี้พบได้มากในเครื่องจักร หรืออุปกรณ์ที่ต้องสัมผัสกับน้ำ หรือของเหลวใดๆ ที่มีความเร็วในการไหลสูงๆ เช่น ใบพัดเรือ, ใบพัดของเครื่องสูบน้ำ, ข้อเสี้ยวของท่อ ฯลฯ การผุกร่อนรูปแบบนี้เกิดจากสาเหตุ 2 ประการคือ 1.Electrochemical Corrosion 2.แรงกระแทกของของไหลหรือจากเศษผงอื่นๆ ในของไหล. ซึ่งโลหะบางชนิดอาจจะสามารถสร้าง Oxide Film เพื่อปกป้องได้ดี แต่เมื่ออยู่ในสภาพน้ำไหลแรง หรือมีแรงกระแทกต่างๆ ก็จะทำให้ Oxide Film นั้นถูกทำลายไป โลหะก็จะผุกร่อนเร็วขึ้น

การป้องกัน 1.ต้องเลือกโลหะที่ผ่านการตรวจสอบว่ามีความทนทานต่อการใช้งาน



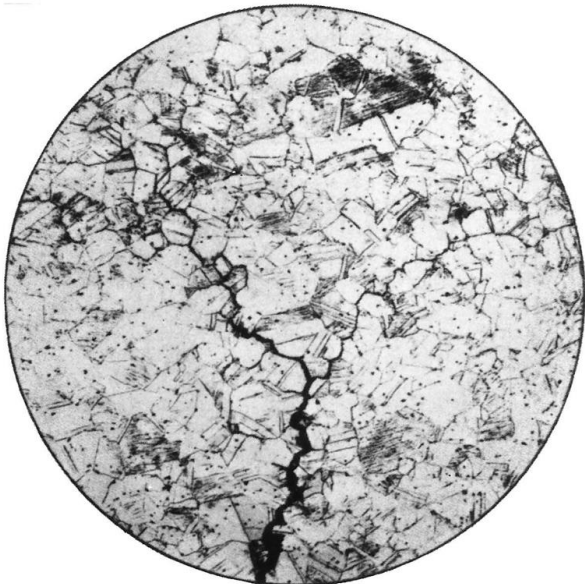
7. Dezincification การผุกร่อนรูปแบบนี้จะเกิดขึ้นกับโลหะทองเหลือง โดยเฉพาะทองเหลืองที่นำไปใช้งานในน้ำเค็ม ทำให้สังกะสีในทองเหลืองจะถูกละลายไปเหลือแต่ทองแดง ทำให้ทองเหลืองจะมีลักษณะพรุน เพราะอะตอมของสังกะสีหลุดออกมา ชิ้นงานจึงมีความแข็งแรงลดลง จะสังเกตได้ง่ายเพราะชิ้นงานที่เกิดการผุกร่อนแบบนี้จะมีสีคล้ายทองแดง

วิธีการป้องกัน 1. ต้องใช้ทองเหลืองซึ่งมีดีบุก, Antimony, Arsenic, และ Phosphorus ผสมอยู่ เช่น Admiralty Metal (1%Sn, 29%Zn, 70%Cu) ซึ่งเป็นทองเหลืองที่เหมาะสมสำหรับใช้งานในน้ำทะเลโดยเฉพาะ

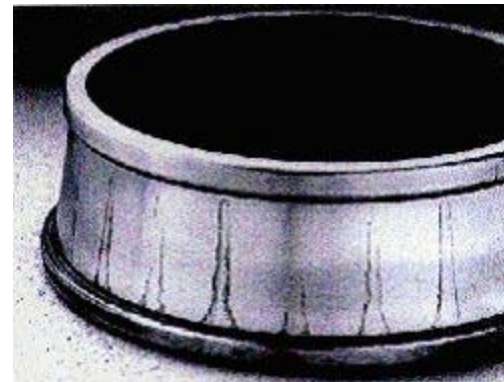
8. Stress Corrosion การผุกร่อนรูปแบบนี้เป็นผลของการผุกร่อนทั่วๆ ไป ร่วมกับ Stress ที่เกิดขึ้นกับโครงสร้างของโลหะ ซึ่งจะมี 2 แบบคือ Stress ภายนอกที่กระทำกับโลหะเนื่องจากการใช้งาน และ Stress ภายในที่เกิดจากการขึ้นรูป, เปลี่ยนรูป หรือการเชื่อม การเกิด Stress Corrosion มักจะเริ่มจากการผุกร่อนที่อาจจะเกิดขึ้นได้ทั่วๆ ไป ที่จุดใดจุดหนึ่งก่อน ซึ่งจะเป็นจุดเริ่มต้น แต่เมื่อมี Stress เข้ามาเกี่ยวข้องมากขึ้น จนทำให้โลหะนั้นแยกออกจากกันได้อย่างเร็วขึ้น เป็นผลทำให้อัตราการผุกร่อนเร็วขึ้น

การป้องกัน 1. อบโลหะที่อุณหภูมิสูง เพื่อคลายความเครียดที่สะสมอยู่

2. ลดความรุนแรงจากสิ่งแวดล้อม เช่น อุณหภูมิ, ความเข้มข้น ฯลฯ



9. Fretting Corrosion การผุกร่อนรูปแบบนี้เป็นการผุกร่อนที่เกิดจากการขัดสี ซึ่งไม่เกี่ยวกับปฏิกิริยา Electrochemical Cell เลย ยกตัวอย่างเช่น เพลาล้อรถที่จอดทิ้งไว้นานๆ ซึ่งบริเวณที่เพลา กับ แบร่ริง จะมีการขยับเคลื่อนไหวน้อยๆ อยู่เสมอ การขัดสีระหว่างผิวทั้งสองจะทำให้อนุภาคของเหล็กหลุดออกมา และถูก Oxidized โดยอากาศจนเป็นเหล็กออกไซด์ ยิ่งถ้ามีน้ำหนักรวด การผุกร่อนก็จะยิ่งมีมากขึ้น แม้การหล่อลื่นด้วยน้ำมันจะช่วยให้บ้าง แต่ก็ไม่สามารถป้องกันได้ 100% วิธีการป้องกันที่ดีที่สุดคือ ต้องไม่ให้มีการขยับเคลื่อนไหว หรือการขัดสีระหว่างผิวทั้งสอง หรือมิฉะนั้นก็ให้มันมีการเคลื่อนไหวนตลอดเวลาไปเลย

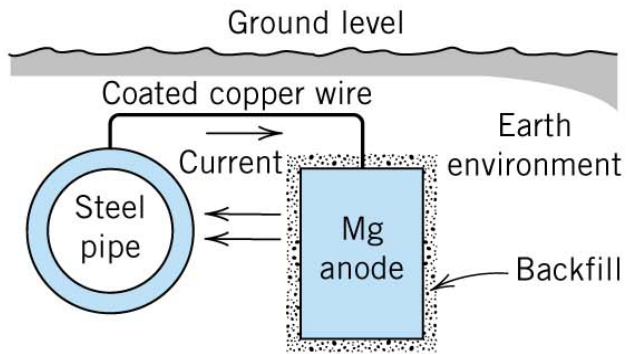


วิธีการป้องกันและบำรุงรักษาต่อการผุกร่อน

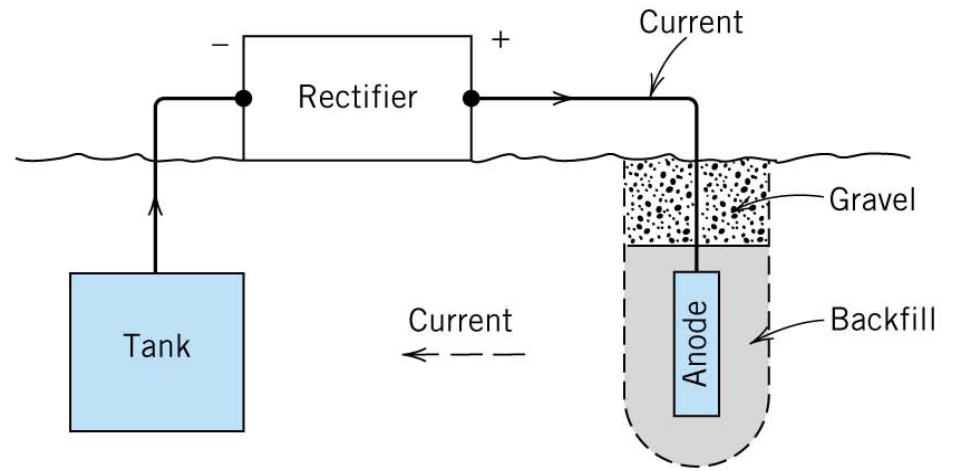
(Prevention and Maintenance against Corrosion)

การป้องกันและการบำรุงรักษาเครื่องจักรอุปกรณ์ต่างๆ ไม่ให้เกิดการผุกร่อนไปโดยรวดเร็ว นั้น อาจจะกระทำได้หลายวิธีด้วยกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับต้นทุน และสภาพของสิ่งแวดล้อม ซึ่งวิธีการต่างๆไป ได้แก่

1. Alloying (Using Better Corrosion Resistant Materials)
2. Cathodic Protection
3. Metallic and Inorganic Coating
4. Organic Coating
5. Metal Purification
6. Alternation of Environment
7. Use of Non-Metallic



(a)



(b)

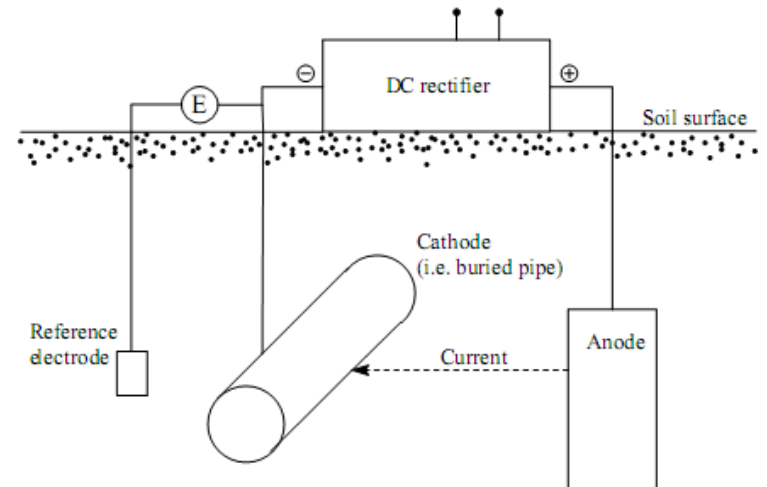


Figure 4 - Impressed current cathodic protection of a buried pipeline

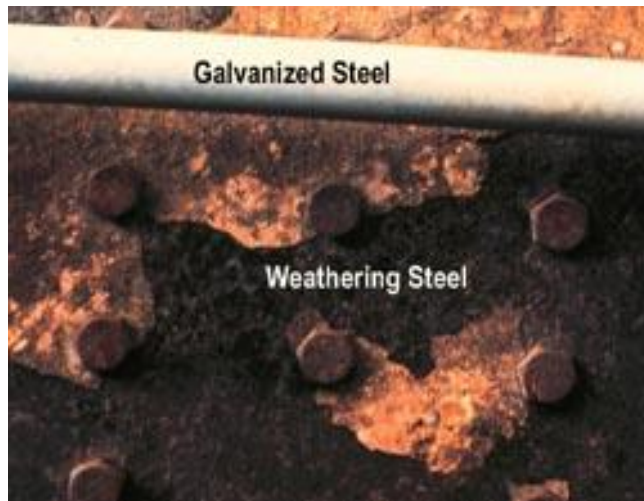


Table 1 - Corrosion protection techniques

Concept	Industrial Process
Removal of oxidising agent	Boiler water treatment
Prevention of surface reaction	Cathodic protection - sacrificial anode - impressed current Anodic protection
Inhibition of surface reaction	Chemical inhibitors pH control
Protective coatings: a. Organic b. Metallic c. Non-metallic	Paint Claddings Electroplating Galvanising Metal spraying Anodising Conversion coatings
Modification of the metal	Alloys - stainless steel - cupronickel - high temperature alloys
Modification of surface conditions	Maintenance to remove corrosive agents Design to avoid crevices Design to avoid reactive metal combinations