การกัดกร่อนและการเสื่อมสภาพของวัสดุ

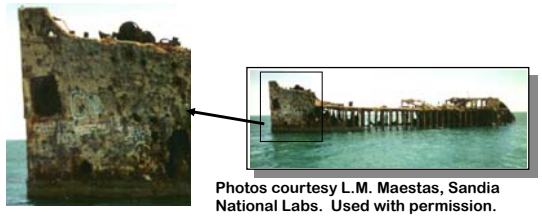
Corrosion and Degradation of materials

ประเด็นการศึกษา

- ทำไมจึงเกิดการกัดกร่อนขึ้น?
- วัสดุประเภทใดที่เกิดการกัดกร่อนได้โดยง่าย?
- อุณหภูมิและสิ่งแวดล้อมมีผลต่อการกัดกร่อนอย่างไร?
- เราจะสามารถยับยั้งการเกิดการกัดกร่อนได้อย่างไร?

ผลกระทบของการกัดกร่อน

- การกัดกร่อน **(Corrosion):**
  -- ความเสียหายที่เกิดการกระบวนการทางไฟฟ้าเคมีต่อวัสดุ
  --เรือ **Sapona** ของ **Al Capone** ซึ่งจอดทิ้งไว้ที่ชายฝั่ง **Bimini.**



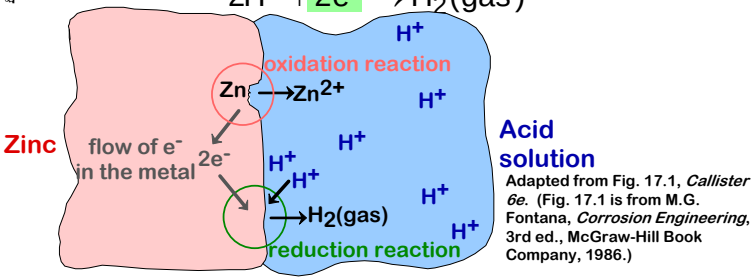
Photos courtesy L.M. Maestas, Sandia National Labs. Used with permission.

- มูลค่าความเสียหายที่เกิดจากการกัดกร่อน:
  --4 ถึง **5%** ผลิตภัณฑ์มวลรวมประชาชาติ **(GNP)***
  -- คิดเป็นมูลค่าถึง **400,000,000,000 USD**/ปี**

* H.H. Uhlig and W.R. Revie, *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*, 3rd ed., John Wiley and Sons, Inc., 1985.
**Economic Report of the President (1998).

การกัดกร่อนของสังกะสีในกรด

- ต้องมีปฏิกิริยาสองชนิด:
  -- ปฏิกิริยา ออกซิเดชัน: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
  -- ปฏิกิริยา รีดักชัน: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(gas)$



Adapted from Fig. 17.1, *Callister 6e.* (Fig. 17.1 is from M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd ed., McGraw-Hill Book Company, 1986.)

- ปฏิกิริยารีดักชันอื่นที่เกิดขึ้น:
  -- ในสารละลายกรด $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
  -- ในสารละลายที่เป็นกลางหรือเป็นเบส $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4(OH)^-$

การกัดกร่อนของสังกะสีในกรด

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$
$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\ (gas)$$

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2\ (gas)$$

การเกิดสนิมของเหล็กในน้ำ

$$Fe + \tfrac{1}{2}\,O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$$
$$2Fe(OH)_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 + H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3$$

การกัดกร่อน เปรียบเทียบระหว่างเหล็กและทองแดง

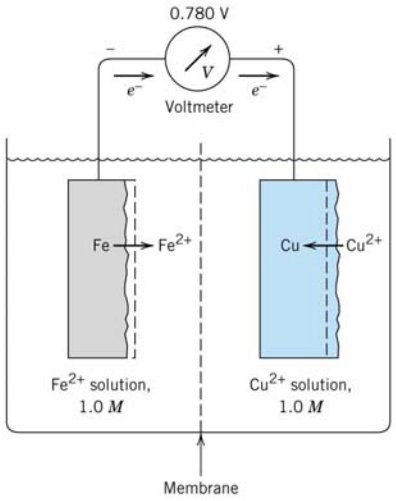


FIGURE 17.2 An electrochemical cell consisting of iron and copper electrodes, each of which is immersed in a 1*M* solution of its ion. Iron corrodes while copper electrodeposits.

การกัดกร่อน เปรียบเทียบระหว่างเหล็กและสังกะสี

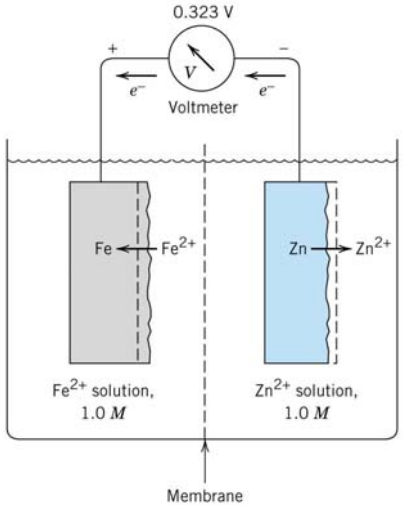
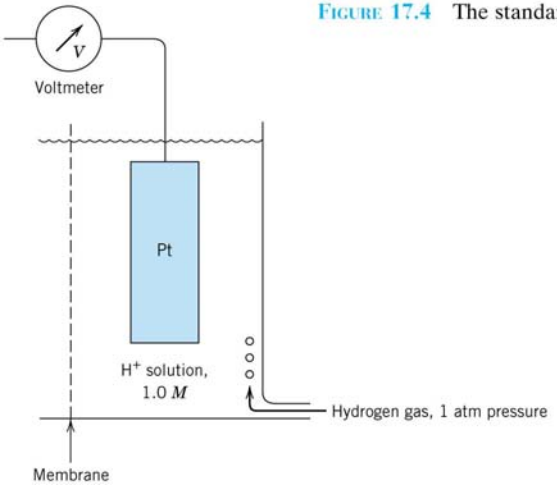


FIGURE 17.3 An electrochemical cell consisting of iron and zinc electrodes, each of which is immersed in a 1*M* solution of its ion. The iron electrodeposits while the zinc corrodes.

ครึ่งเซลล์ไฮโดรเจนมาตรฐาน

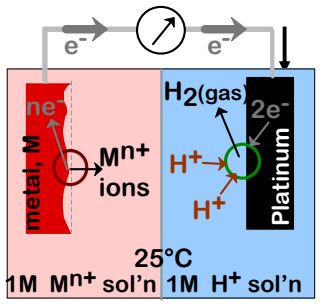
FIGURE 17.4 The standard hydrogen reference half-cell.



การทดสอบด้วยเซลไฮโดรเจนมาตรฐาน

- เกิดผลลัพธ์ได้สองแบบ:

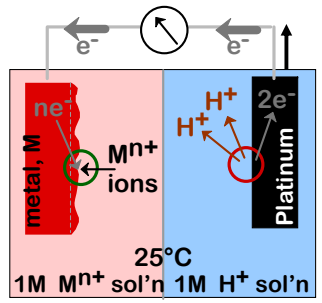
--มวลของโลหะลดลง



--โลหะเป็นขั้วอาโนด **(-)**

$V^{o}_{metal} < 0$ (เมื่อเทียบกับแพททินัม)

--มวลของโลหะเพิ่มขึ้น



--โลหะเป็นขั้วคาโธด **(+)**

$V^{o}_{metal} > 0$ (เมื่อเทียบกับแพททินัม)

เป็นค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของโลหะนั้น

อนุกรมศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน

- EMF series

metal	V^o_{metal} (E^o reduction)
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

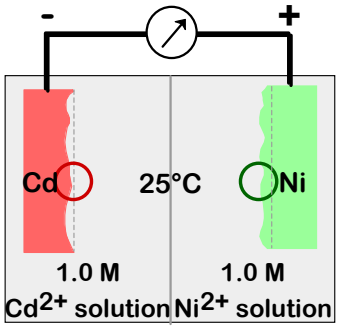
more cathodic

more anodic

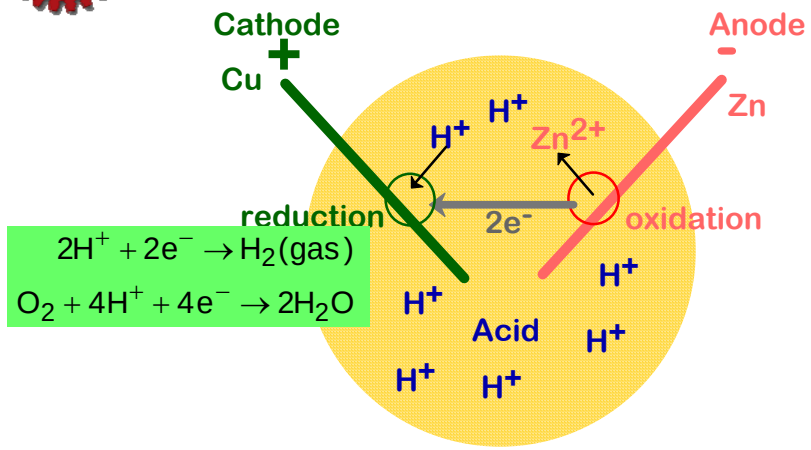
ΔV^o = 0.153V

Data based on Table 17.1, *Callister 6e.*

- Metal with smaller V^o_{metal} corrodes.
- Ex: Cd-Ni cell



การกัดกร่อนในผลอุ่น



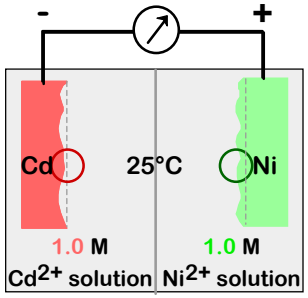
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(gas)$

$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

ผลของความเข้มข้นของสารละลาย

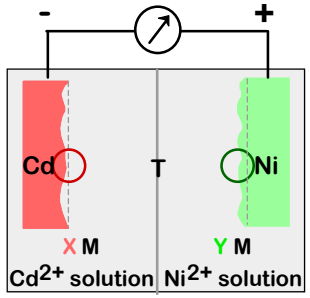
- Ex: Cd-Ni cell with standard 1M solutions

$$V^o_{Ni} - V^o_{Cd} = 0.153$$



- Ex: Cd-Ni cell with non-standard solutions

$$V_{Ni} - V_{Cd} = V^o_{Ni} - V^o_{Cd} - \frac{RT}{nF}\ln\frac{X}{Y}$$



n = #e- per unit oxid/red reaction (=2 here)

F = Faraday's constant =96,500 C/mol.

- ลดค่า $V_{Ni} - V_{Cd}$ โดย
  - --เพิ่มค่า X
  - --ลดค่า Y

อนุกรม กัลวานิก

- จัดอันดับความไวต่อปฏิกิริยาเคมีของโลหะและโลหะผสม ในน้ำทะเล

more cathodic (inert)

more anodic (active)

Platinum
Gold
Graphite
Titanium
Silver
316 Stainless Steel
Nickel (passive)
Copper
Nickel (active)
Tin
Lead
316 Stainless Steel
Iron/Steel
Aluminum Alloys
Cadmium
Zinc
Magnesium

Based on Table 17.2, *Callister 6e.* (Source of Table 17.2 is M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd ed., McGraw-Hill Book Company, 1986.)

อัตราการกัดกร่อน

อัตราการกัดกร่อนแทรกซึม (Corrosion Penetration Rate (CPR))

$$CPR = KW/ \rho At$$

CPR มีหน่วยเป็น mil per year

mil = 0.001 in

W – weight loss

ρ – density

A – area

t – time

K = 534 สำหรับ mpy, mg, g/cm^3, in^2, h

K = 87.6 สำหรับ mm/yr, mg, g/cm3, cm^2, h

CPR < 20 mpy หรือ 0.5 mm/yr ถือว่ายอมรับได้

อัตราการกัดกร่อน (r , mol/m^2-s)

$$r = i / nF \quad ; i = \text{current density (C/m}^2\text{-s)}$$

ประเภทของการกัดกร่อน

- **Uniform Attack**
  เกิดออกซิเดชันและรีดักชันอย่างสม่ำเสมอทั้งพื้นผิว
- **Selective Leaching**
  เกิดการกัดกร่อนเฉพาะที่ หรือเฉพาะองค์ประกอบหนึ่งในเนื้อวัสดุ (เช่น สังกะสี ในเนื้อทองเหลือง).
- **Intergranular**
  เกิดการกัดกร่อนตามขอบของผลึกโลหะ หรือโดยเฉพาะรอบผลึกของเฟสใดเฟสหนึ่งในเนื้อโลหะ

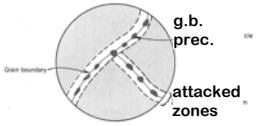


Fig. 17.9, *Callister 6e.*

- **Stress corrosion**
  ความเค้นและการกัดกร่อนเกิดขึ้นด้วยกันที่ขอบรอยแตก
- **Galvanic**
  เกิดเมื่อโลหะต่างชนิดมาสัมผัสกัน โลหะที่มีความเป็นอาโนดมากกว่าจะถูกกัดกร่อน เช่น สังกะสีและแมกนีเซียม เป็นโลหะที่มีความเป็นอาโนดมาก จะถูกกัดกร่อนง่าย

Forms of corrosion

- **Erosion-corrosion**
  เกิดร่วมกับการกัดเซาะของผิวที่ปกป้องการกัดกร่อน
- **Pitting**
  เกิดรูขนาดเล็กที่ลึกลงเรื่อยๆ

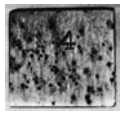


Fig. 17.8, *Callister 6e.* (Fig. 17.8 from M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd ed., McGraw-Hill Book Company, 1986.)

- **Crevice** เกิดในซอกของรอยต่อระหว่างวัสดุชนิดเดียวกัน

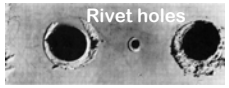


Fig. 17.6, *Callister 6e.* (Fig. 17.6 is courtesy LaQue Center for Corrosion Technology, Inc.)

Uniform Attack

เกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ ทุกบริเวณบนผิวโลหะ ทำให้ชิ้นโลหะบางลง มวลลดลง ไม่สำคัญนักในทางเทคนิคเนื่องจากสังเกตเห็นได้ชัดเจน และคาดการการเสียหายได้ง่าย แต่ปริมาณของเนื้อวัสดุที่สูญเสียนั้นมาก

ป้องกันได้โดย

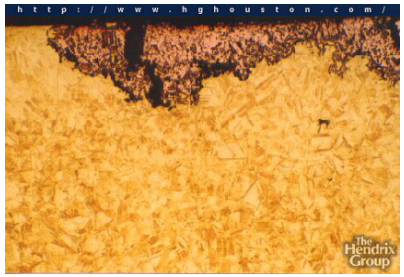
- เลือกใช้โลหะที่ทนสภาวะแวดล้อมนั้นๆได้
- ใช้ การเคลือบผิวที่เหมาะสม
- ใช้ inhibitor (สารยับยั้งการกัดกร่อน)
- ใช้วิธี cathodic protection

From: http://corrosion.ksc.nasa.gov

Selective Leaching

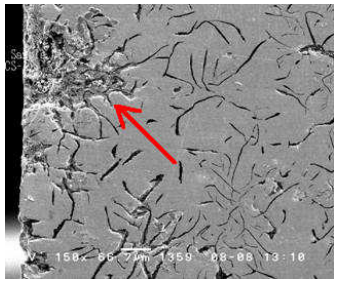
เกิดการกัดกร่อนเฉพาะที่ หรือเฉพาะองค์ประกอบหนึ่งในเนื้อวัสดุ
(เช่น สังกะสีในเนื้อทองเหลือง เนื้อเหล็กรอบกราฟไฟท์ในเหล็กหล่อเทา).

Dezincification



From http://www.hghouston.com/

Graphitic corrosion



From http://www.andersonmaterials.com/

Galvanic Corrosion

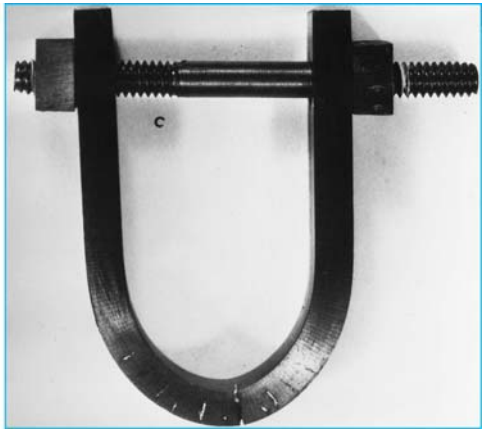
เกิดขึ้นเมื่อมีโลหะต่างชนิดมาสัมผัสกัน มีอัตราการเกิดขึ้นอยู่กับสัดส่วนของพื้นที่ อาโนดต่อคาโทด

ป้องกันได้โดย

- เลือกใช้โลหะที่อยู่ใกล้กันในอนุกรมกัลวานิก
- หลีกเลี่ยง อัตราส่วนพื้นที่อาโนด/คาโทด ต่ำ
- ใช้ฉนวนกันระหว่างโลหะสองชนิด
- ต่อโลหะที่สามที่เป็นอาโนดของโลหะทั้งสองชนิด

From: http://corrosion.ksc.nasa.gov

Stress Corrsion (1)



Photograph showing a bar of steel that has been bent into a "horseshoe" shape using a nut-and-bolt assembly. While immersed in seawater, stress corrosion cracks formed along the bend at those regions where the tensile stresses are the greatest. (Photograph courtesy of F. L. LaQue. From F. L. LaQue, *Marine Corrosion, Causes and Prevention*. Copyright © 1975 by John Wiley & Sons, Inc. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

ชิ้นงานเหล็กกล้าที่ถูกดัดและสัมผัสน้ำทะเลเป็นเวลานาน
บริเวณที่เกิดความเค้นแรงดึงจะเกิดการกัดกร่อนอย่างรวดเร็ว

Stress Corrosion(2)

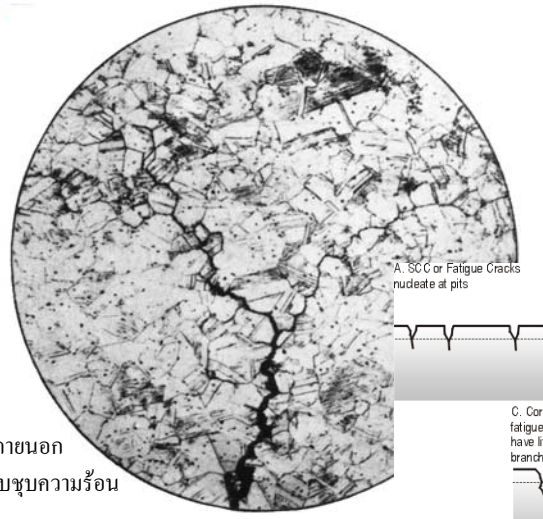
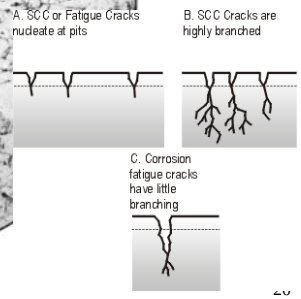


FIGURE 17.12 Photomicrograph showing intergranular stress corrosion cracking in brass. (From H. H. Uhlig and R. W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, 3rd edition, Fig. 5, p. 335. Copyright 1985 by John Wiley & Sons, Inc. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

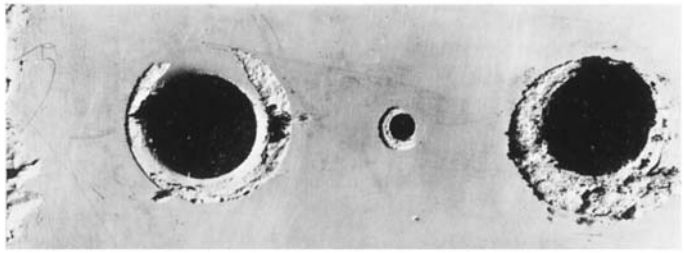


รอยแตกต่อเนื่องจากผิวชิ้นงานถึงภายในเนื้อโลหะ โดยแตกตามขอบผลึก

ป้องกันโดย ลดความเค้นภายนอก เพิ่มพื้นที่ผิวที่ใช้รับแรง อบชุบความร้อนเพื่อลดความเค้นตกค้าง

Crevice Corrosion

FIGURE 17.6 On this plate, which was immersed in seawater, crevice corrosion has occurred at the regions that were covered by washers. (Photograph courtesy of LaQue Center for Corrosion Technology, Inc.)

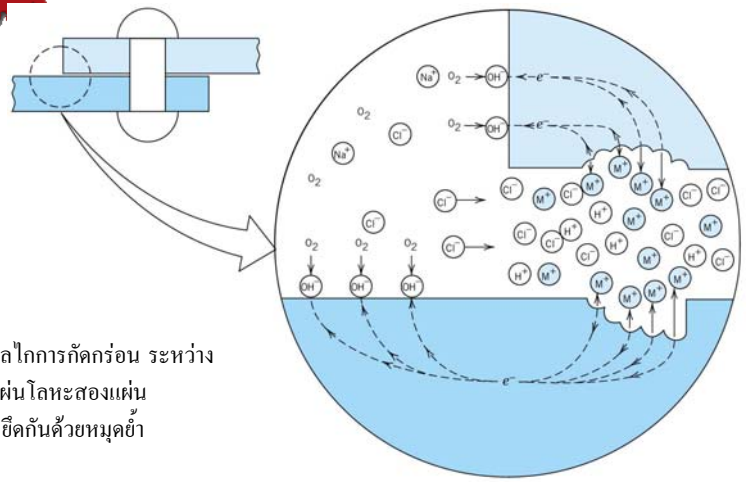


การกัดกร่อนใต้แหวนรองน็อต

ซอก เป็นบริเวณที่มีออกซิเจนน้อย และเป็นที่กักเก็บ กรด

ป้องกันโดยใช้เชื่อม แทนกันใช้หมุดยึด หรือน็อต
ทำความสะอาด
ใช้ปะเก็นที่ไม่ดูดซับ
การออกแบบ

Crevice Corrosion



กลไกการกัดกร่อน ระหว่าง
แผ่นโลหะสองแผ่น
ที่ยึดกันด้วยหมุดย้ำ

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.)

Pitting

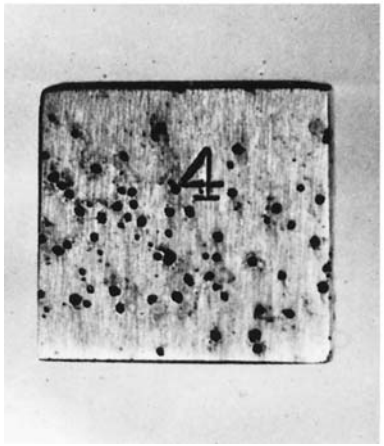


FIGURE 17.8 The pitting of a 304 stainless steel plate by an acid-chloride solution. (Photograph courtesy of Mars G. Fontana. From M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edition. Copyright © 1986 by McGraw-Hill Book Company. Reproduced with permission.)

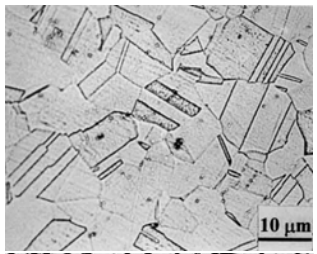
เกิดรูที่ลึกลงเรื่อยๆ

ภายในรูจะมีความเข้มข้นของสารละลายมากกว่า
และ มีออกซิเจนน้อยกว่า ภายนอก

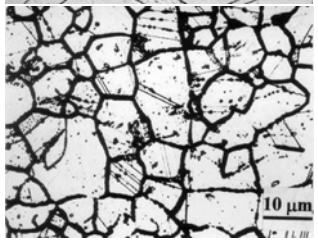
ป้องกันโดย ขัดมัน

Intergranular (1)

เกิดการกัดกร่อนตามขอบของผลึกโลหะ จากผิวด้านบน

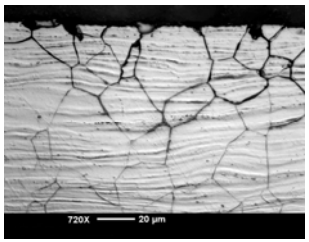


304 SS
Normalized



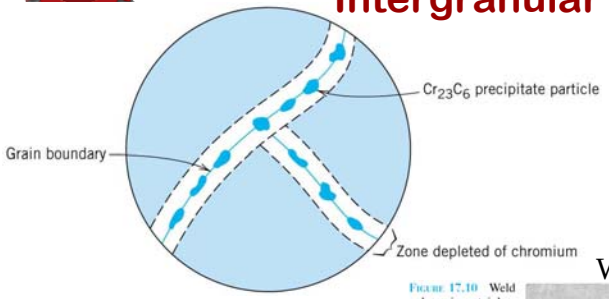
304 SS
Sensitized

From: www.corrosionclinic.com



From: www.easypedia.gr/

Intergranular (2)



ป้องกันโดย

1. อบชุบละลายคาร์ไบด์
2. ใช้เหล็กกล้าไร้สนิม L
3. ผสม Nb หรือ Ti

มักเกิดขึ้นกับเหล็กกล้าไร้สนิม

การตกตะกอน โครเมียมคาร์ไบด์ $Cr_{23}C_6$ ที่ขอบผลึก ทำให้บริเวณรอบขอบผลึกมีปริมาณโครเมียมที่ลดลง จนไม่สามารถป้องกันการกัดกร่อนได้

Weld decay

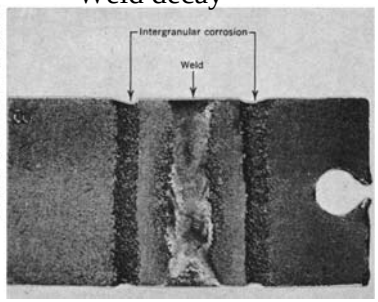


FIGURE 17.10 Weld decay in a stainless steel. The regions along which the grooves have formed were sensitized as the weld cooled. (From H. H. Uhlig and R. W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, 3rd edition, Fig. 2, p. 307. Copyright © 1985 by John Wiley & Sons, Inc. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

Erosion - Corrosion

From: Fontana, Corrosion Engineering 3rd edition

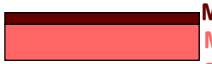
การกัดกร่อน ร่วมกับการกัดเซาะ
การกัดเซาะคือ การที่มีอนุภาคของแข็งจำนวนมากที่มีความเร็วสูงตกกระทบ ทำให้เกิดการสึกหรอที่ผิวที่ตกกระทบ

ป้องกันโดย ออกแบบใหม่
ลดปริมาณอนุภาค หรือฟองแก๊สในของไหล
ลดความเร็วของของไหล ถ้าเป็นไปได้

From: www.copper.org

การควบคุมการกัดกร่อน

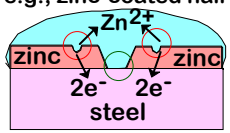
- โลหะที่ปกป้องตัวเองได้!
  --โลหะที่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจน เกิดชั้นผิว



สารประกอบออกไซด์บางๆยึดติดกับผิวโลหะ ช่วยยับยั้งการกัดกร่อน

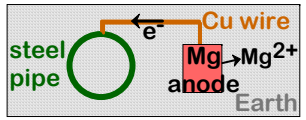
- ลดอุณหภูมิ (ช่วยลดอัตราการเกิด ปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน)
- เพิ่มสารยับยั้ง (inhibitor)
  --ทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันช้าลง โดยกำจัดสารตั้งต้นของปฏิกิริยา
  (ต.ย., กำจัดแก๊สออกซิเจน โดยทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีกับสารยับยั้งแทน)
  เช่น ใช้สารประเภท **chromate, Phosphate, Nitrate** เคลือบผิว
  --ทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันช้าลง โดยเคลือบผิวด้วยสารชนิดอื่น (ต.ย. ทาสีทับผิว!).
- การป้องกันแบบ แคโทดิก **Cathodic (or sacrificial) protection**
  -- ติดโลหะที่มีความเป็นอาโนดมากกว่ากับโลหะที่ต้องการการปกป้อง

e.g., zinc-coated nail



Adapted from Fig. 17.14, *Callister 6e.*

e.g., Mg Anode



Adapted from Fig. 17.13(a), *Callister 6e.* (Fig. 17.13(a) is from M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd ed., McGraw-Hill Book Co., 1986.)

การป้องกับแบบแคโทดิก

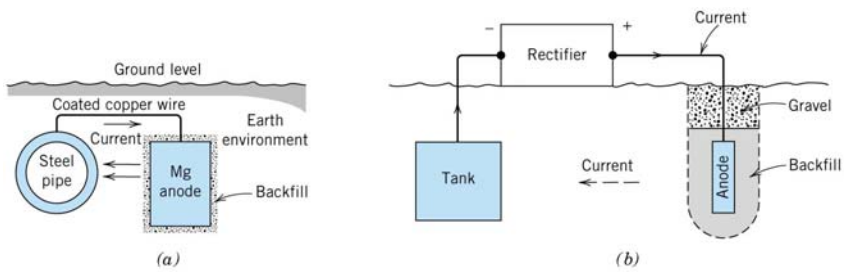


FIGURE 17.13 Cathodic protection of (*a*) an underground pipeline using a magnesium sacrificial anode, and (*b*) an underground tank using an impressed current. (From M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edition. Copyright © 1986 by McGraw-Hill Book Company. Reproduced with permission.)

(a) ใช้ Sacrificial Anode

(b) ใช้แหล่งจ่ายไฟฟ้า ป้องกันการสูญเสียอิเล็กตรอนของแท็งค์

การป้องกับแบบแคโทดิก

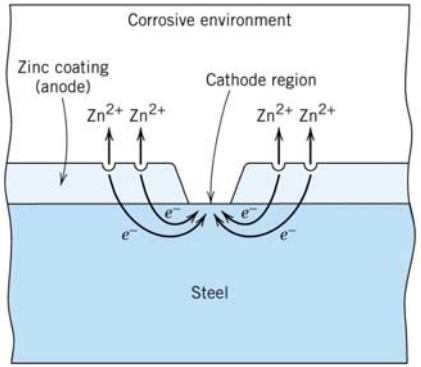
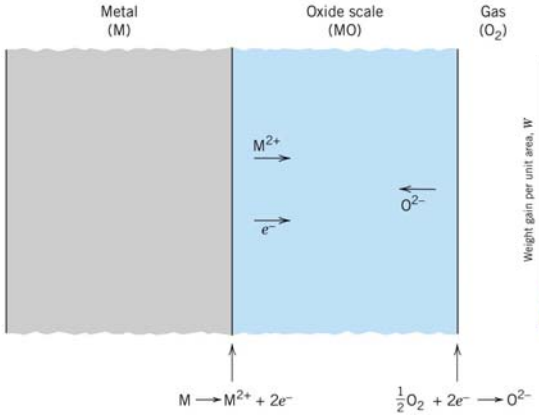


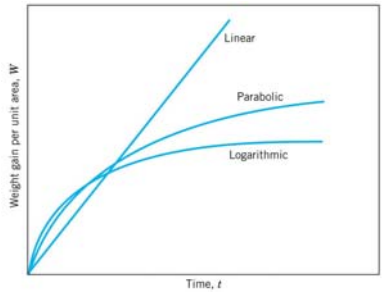
FIGURE 17.14 Galvanic protection of steel as provided by a coating of zinc.

แผ่นเหล็กเคลือบสังกะสี
สังกะสีเป็น sacrificial anode

การเกิดออกซิเดชัน



กลไกการเกิดออกไซด์ที่ผิวของโลหะ



อัตราการเกิดออกไซด์แบบต่างๆ

ชนิดของสเกล

อัตราส่วน Pilling – Bedworth (P-B ration)

P-B ration = $A_O\rho_M / A_M\rho_O$

A_O น้ำหนักโมเลกุลของออกไซด์
A_M น้ำหนักโมเลกุลของโลหะ
ρ_O ความหนาแน่นของออกไซด์
ρ_M ความหนาแน่นของโลหะ

Protective = 1 ถึง 2

< 1 ออกไซด์มีรูพรุน
> 2 ออกไซด์อัดแน่นเกินไป ทำให้แตกหลุดออก

Protective		*Nonprotective*	
Ce	1.16	K	0.45
Al	1.28	Li	0.57
Pb	1.40	Na	0.57
Ni	1.52	Cd	1.21
Be	1.59	Ag	1.59
Pd	1.60	Ti	1.95
Cu	1.68	Ta	2.33
Fe	1.77	Sb	2.35
Mn	1.79	Nb	2.61
Co	1.99	U	3.05
Cr	1.99	Mo	3.40
Si	2.27	W	3.40

Source: B. Chalmers, *Physical Metallurgy*. Copyright © 1959 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.

สรุป

- การกัดกร่อนเกิดจาก:
  --แนวโน้มตามธรรมชาติของโลหะที่จะสูญเสียอิเล็กตรอน
  --อิเล็กตรอนออกจากเนื้อโลหะในปฏิกิริยา ออกซิเดชัน
  --อิเล็กตรอนเหล่านี้เป็นส่วนหนึ่งของปฏิกิริยา รีดักชัน
- โลหะที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานต่ำกว่า จะมีแนวโน้มที่จะเกิดการกัดกร่อนมากกว่าโลหะที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานสูงกว่า
- อนุกรมกัลวานิก จัดอันดับความไวต่อปฏิกิริยาเคมีของโลหะต่างๆในน้ำทะเล
- การเพิ่มอุณหภูมิ เพิ่มอัตราการเกิด ปฏิกิริยา ออกซิเดชัน และรีดักชัน
- เราอาจควบคุมป้องกันการกัดกร่อนโดย:
  -- เลือกใช้โลหะที่เกิดผิวออกไซด์ที่ปกป้องการเกิดปฏิกิริยาเคมี
  -- ลดอุณหภูมิของสภาพแวดล้อม
  -- เพิ่มสารยับยั้ง
  -- เคลือบผิว
  -- ใช้วิธีปกกันแบบคาโทดิก