



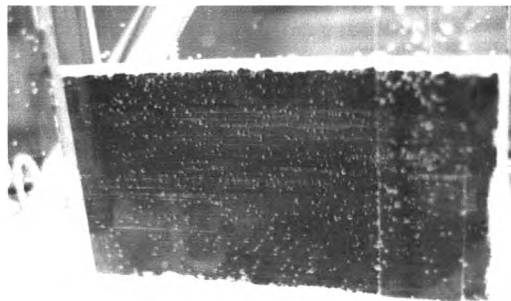
ผลการทดลอง และอภิปรายผลการทดลอง

การทดลองนี้จะกัดผิวชิ้นงานตรงส่วนขอบของเหล็กแผ่น (edge) ซึ่งจะหลงเหลือสเกลอยู่ที่ผิวชิ้นงานหลังการกัดผิว จึงเป็นส่วนที่มีปัญหาสำหรับกระบวนการกัดผิวมากที่สุด แล้วเปรียบเทียบน้ำหนักที่เปลี่ยนไป และปริมาณเหล็กที่เปลี่ยนไปหลังจากกัดผิวที่สภาวะต่างๆ รวมถึงลักษณะผิวชิ้นงานหลังการกัดผิวที่สภาวะต่างๆด้วย เพื่อหาสมการที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาการกัดผิว พร้อมทั้งความสัมพันธ์ระหว่างสภาวะต่างๆในการกัดผิว กับอัตราการหลุดออกของสเกลในการกัดผิว

4.1 การกัดผิวที่ความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 40 g HCl/l

4.1.1 น้ำหนักที่ลดลงของชิ้นงานหลังการกัดผิว

หลังจากกัดผิวชิ้นงานที่อุณหภูมิ 70°C ที่เวลา 5, 10, 15, 20 และ 30 วินาที ตามลำดับจากตารางที่ 4.1 จะเห็นว่าเมื่อเวลาผ่านไปน้ำหนักชิ้นงานจะลดลงมากขึ้น ช่วง 0 – 10 วินาที ชิ้นงานยังไม่มีควมเปลี่ยนแปลงมากนัก มีเพียงฟองก๊าซที่ค่อยๆเริ่มเกิดขึ้นที่ผิวชิ้นงานบางตำแหน่ง แสดงว่าการละลายของสเกลไม่ได้เป็นการละลายออกทีละชั้น (layer by layer) แต่สารละลายกรดจะแทรกซึมเข้าไปในชั้นสเกลจนกระทั่งไปสัมผัสกับเนื้อเหล็ก ทำให้เกิดฟองก๊าซไฮโดรเจนขึ้นตามสมการ (2.5) ตำแหน่งที่เกิดฟองก๊าซขึ้นก่อนเป็นแบบเฉพาะที่หรือ preferred site เนื่องจากสเกลมีรูพรุน



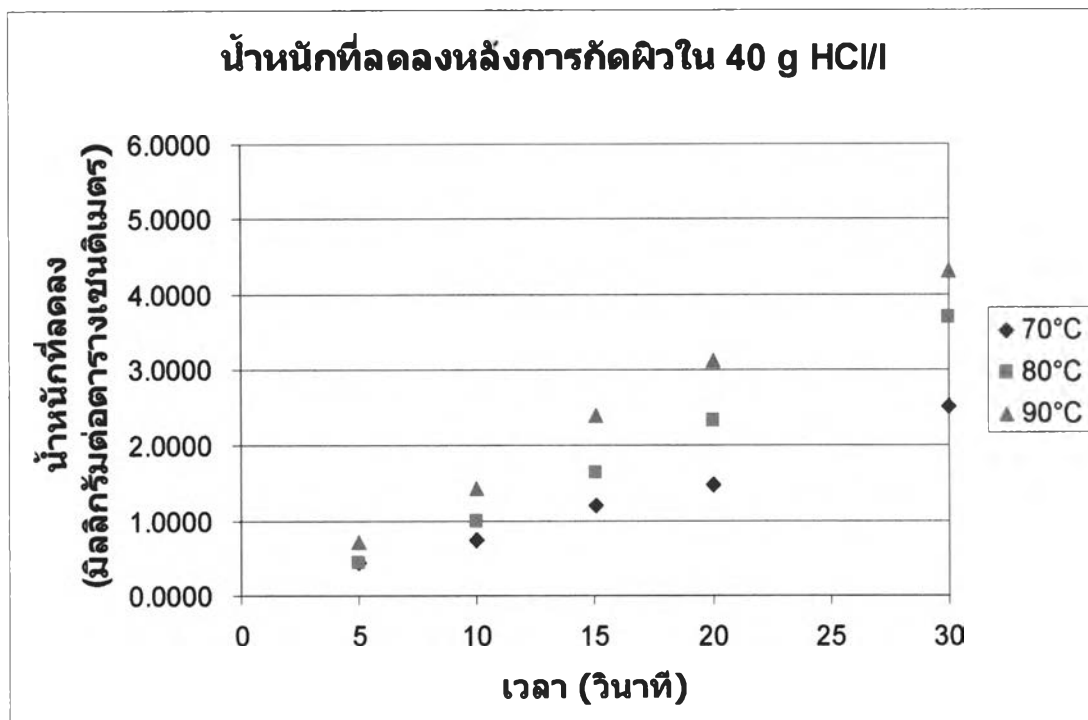
ภาพที่ 4.1 ลักษณะของฟองก๊าซที่เกิดขึ้นแบบ preferred site บนผิวชิ้นงาน

หลังจากนั้นจะเริ่มมีฟองก๊าซเกาะอยู่ที่ผิวชิ้นงานมากขึ้น ฟองก๊าซเหล่านี้จะค่อยๆลอยขึ้นมา และเมื่อเวลาผ่านไปปริมาณฟองก๊าซที่ผิวชิ้นงานก็จะเพิ่มขึ้นด้วย สำหรับอุณหภูมิ 80°C และอุณหภูมิ 90°C จะให้ผลเช่นเดียวกัน คือ เมื่อเวลาผ่านไปน้ำหนักของชิ้นงานจะลดลงเรื่อยๆ แต่เวลาที่ฟองก๊าซเริ่มเกิดขึ้นจะสั้นลงอยู่ในช่วง 5 - 10 วินาที ปริมาณฟองก๊าซจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น แต่ฟองก๊าซที่เกิดขึ้นนี้ยังมีปริมาณไม่มากนัก ถือว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือปฏิกิริยาระหว่างสารละลายกรดไฮโดรคลอริกกับสเกลเป็นปฏิกิริยาหลัก

น้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปหลังการกัดผิวด้วย 40 g HCl/I (แสดงในรูปของน้ำหนักที่ลดลงต่อพื้นที่ผิวชิ้นงาน, มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร, mg/cm^2) พบว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการกัดผิวน้ำหนักของชิ้นงานจะลดลงเรื่อยๆ และน้ำหนักของชิ้นงานจะลดลงมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิการกัดผิวส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับชิ้นงาน

ตารางที่ 4.1 แสดงน้ำหนักชิ้นงานที่ลดลงหลังการกัดผิวใน 40 g HCl/I

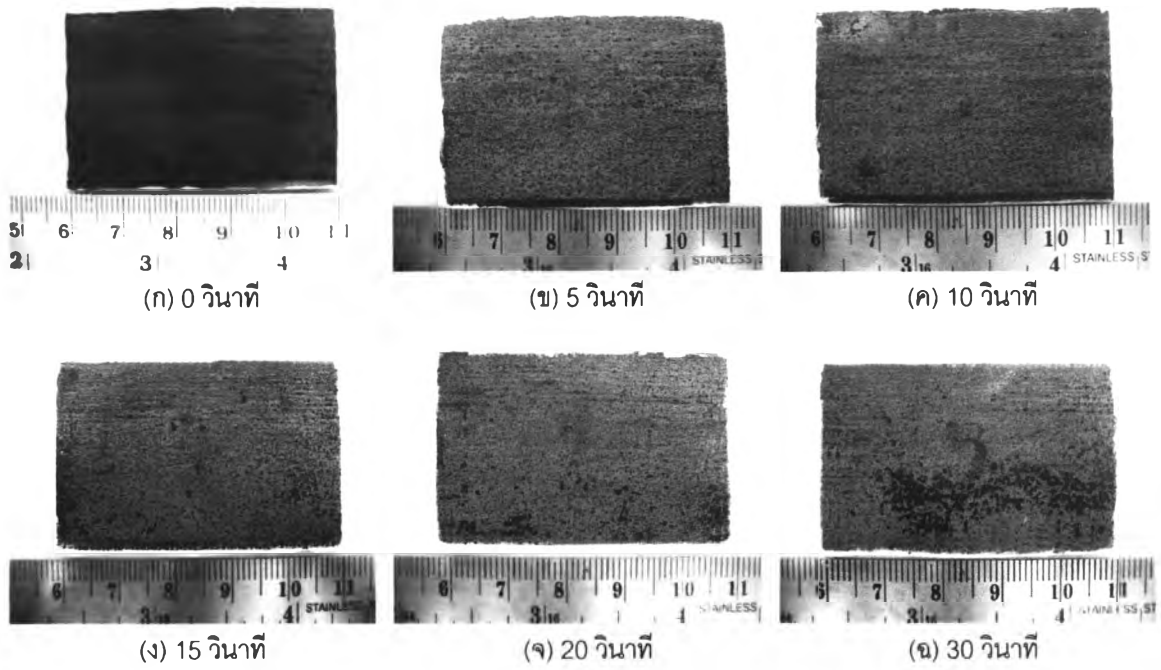
เวลา	น้ำหนักที่ลดลงหลังจากกัดผิวชิ้นงานใน 40 g HCl/I (mg/cm^2)		
	อุณหภูมิ 70°C	อุณหภูมิ 80°C	อุณหภูมิ 90°C
5 วินาที	0.4423	0.4811	0.7134
10 วินาที	0.7440	0.9889	1.4411
15 วินาที	1.2083	1.6329	2.4091
20 วินาที	1.4677	2.3397	3.1112
30 วินาที	2.5181	3.6966	4.3181



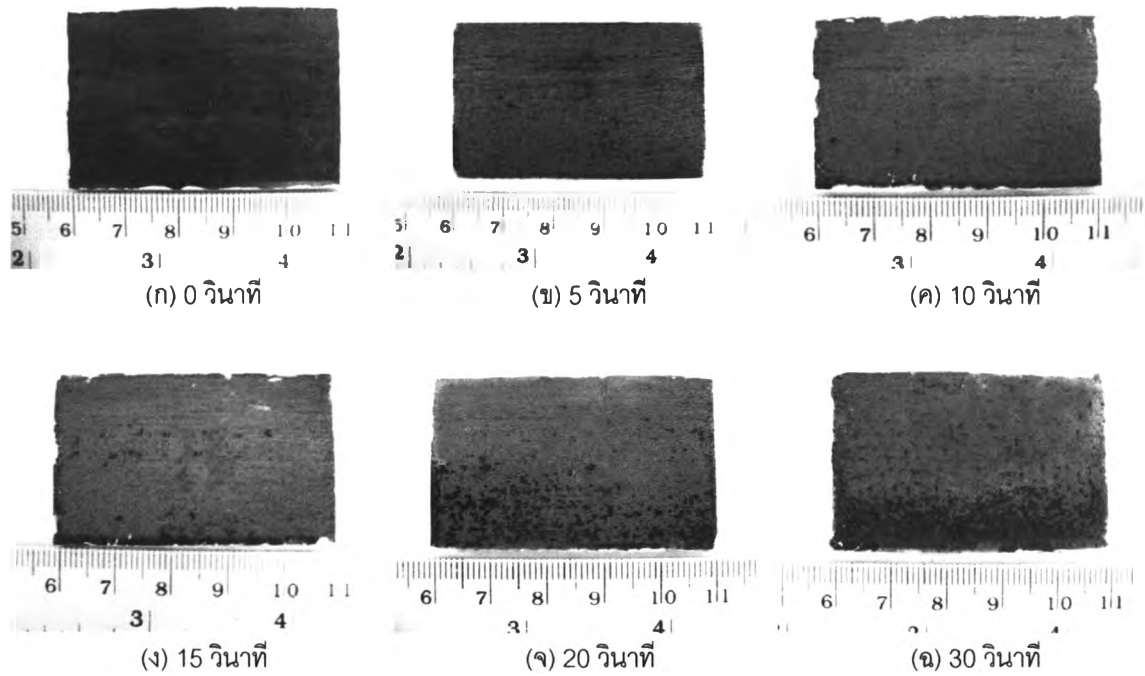
ภาพที่ 4.2 น้ำหนักของชิ้นงานที่ลดลงหลังการกัดผิวใน 40 g HCl/I

4.1.2 การเปลี่ยนแปลงบนผิวชิ้นงานหลังการกัดผิว

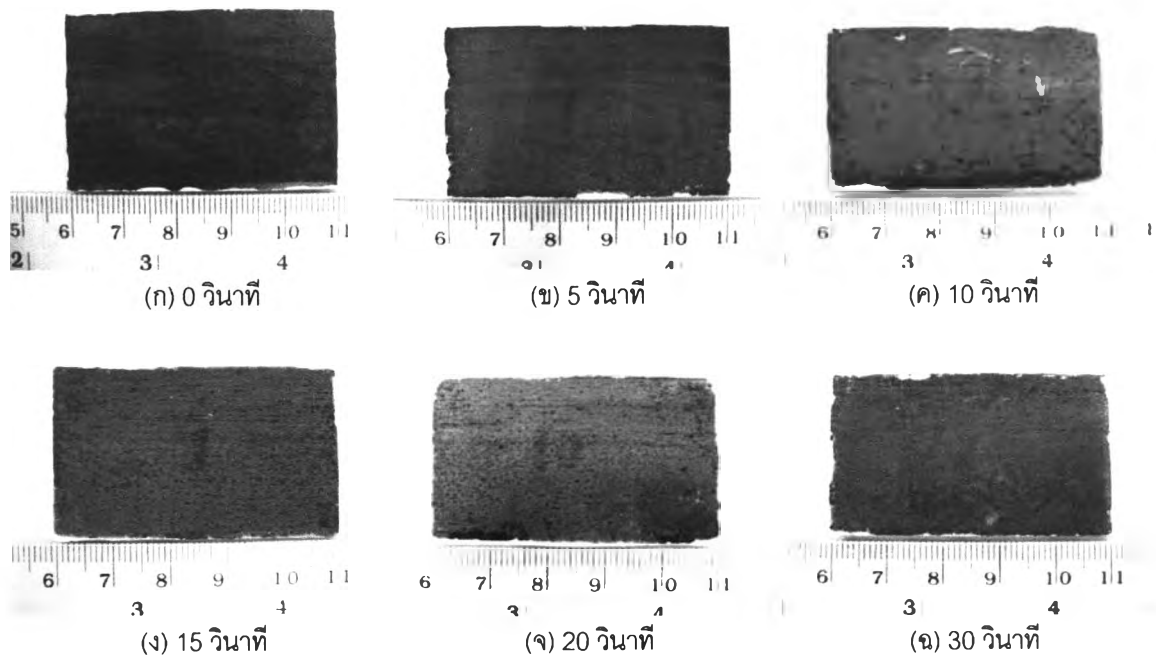
ภาพที่ 4.3 – 4.5 แสดงผิวชิ้นงานหลังการกัดผิวที่เวลาต่างๆกัน สำหรับอุณหภูมิ 70°C เมื่อชิ้นงานสัมผัสกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเพียงชั่วครู่ ผิวของชิ้นงานจะมีลักษณะขรุขระมากขึ้น ทำให้เห็นลักษณะของสเกลบนผิวได้ละเอียดขึ้น คือ มีสเกลสีน้ำตาลแดงกระจายอยู่ทั่ว แต่ไม่สม่ำเสมอ ลักษณะจะไม่เป็นแผ่นเดียวกันไปทั้งชิ้น บางตำแหน่งจะเห็นเป็นสเกลสีดำถ้าพิจารณาชิ้นงานใกล้ๆ จะพบว่าสเกลสีดำนี้อยู่ใต้ชั้นสเกลที่เป็นสีน้ำตาลแดง เมื่อเวลาผ่านไป 10 วินาที จะเห็นสเกลสีดำมากขึ้นกระจายตัวอยู่ทั่วชิ้นงาน สำหรับที่ 15 วินาที และ 20 วินาที จะสังเกตเห็นว่าสเกลสีน้ำตาลแดงบางส่วนได้ละลายหรือหลุดออกไป สเกลส่วนสีดำเริ่มเห็นได้ชัดเจน โดยเฉพาะตรงส่วนขอบชิ้นงาน ซึ่งน่าจะเกิดจากการไหลของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกในปิกเกอร์ ทำให้เกิดการกัดเซาะสเกลตรงส่วนขอบออกไปก่อน บางตำแหน่งที่ผิวชิ้นงานจะเห็นเนื้อเหล็กเป็นสีเทา ที่เวลา 30 วินาทีจะเห็นส่วนที่สเกลหลุดออกไปได้อย่างชัดเจน พบสเกลสีดำเป็นแถบในส่วนของชิ้นงาน และบางส่วนที่เป็นเนื้อเหล็กสีเทา แสดงให้เห็นว่าในชิ้นงานที่ตัดแบ่งมานี้สเกลมีความหนาไม่สม่ำเสมอทั่วทั้งชิ้น และลักษณะทางกายภาพของสเกลบนผิวที่ไม่หนาแน่นเป็นแผ่นเดียวกัน จึงทำปฏิกิริยาได้ช้า – เร็วแตกต่างกัน



ภาพที่ 4.3 ผิด้านบนชิ้นงานหลังกัดผิวใน 40 g HCl/ อุณหภูมิ 70°C



ภาพที่ 4.4 ผิด้านบนชิ้นงานหลังกัดผิวใน 40 g HCl/ อุณหภูมิ 80°C

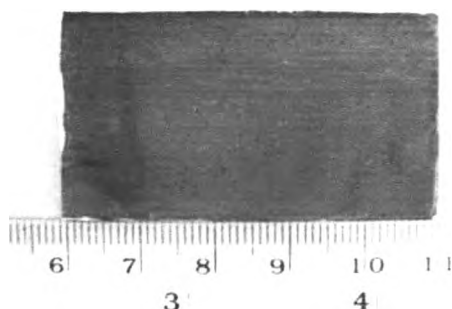


ภาพที่ 4.5 ผิวด้านบนชิ้นงานหลังกัดผิวใน 40 g HCl/ อุณหภูมิ 90°C

เมื่อกัดผิวด้วยอุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 5 วินาที ลักษณะผิวชิ้นงานจะคล้ายกับการกัดผิวที่อุณหภูมิ 70°C จะเห็นสเกลสีน้ำตาลแดงบางตำแหน่งเริ่มหลุดออกกลายเป็นสเกลสีดำ หลังจากนั้นเมื่อเวลาผ่านไปเป็น 10 วินาที และ 15 วินาที จะเห็นสเกลสีดำกระจายตัวอยู่มากขึ้น และมากกว่าที่อุณหภูมิ 70°C ที่เวลา 20 วินาที ชิ้นงานสเกลสีน้ำตาลแดงที่ส่วนล่างของชิ้นงานละลายหรือหลุดออกมาอย่างเห็นได้ชัด รวมทั้งที่ 30 วินาที พบว่าสเกลสีน้ำตาลแดงหลุดออกไปเกือบหมด ส่วนบริเวณอื่น ๆ สเกลสีน้ำตาลแดงหลุดออกไปทำให้เห็นสเกลสีดำกระจายตัวอยู่ทั่วไป

อุณหภูมิ 90°C หลังจากกัดผิวเป็นเวลา 10 วินาที ด้านล่างของชิ้นงานสเกลสีน้ำตาลแดงหลุดออกไปเป็นจำนวนมากจนเห็นสเกลสีดำ เมื่อเวลาผ่านไปเป็น 15 วินาที พบว่าสเกลส่วนสีดำที่ส่วนล่างของชิ้นงานได้หลุดออกด้วยจนเห็นเป็นเนื้อเหล็กสีเทา และสเกลสีดำกระจายตัวอยู่ทั่วชิ้นงาน ที่เวลา 20 วินาที ชิ้นงานส่วนที่สเกลหลุดออกไปจนเห็นเนื้อเหล็กนั้นมีมากขึ้น กระจายตัวทั่วชิ้นงาน และหลังกัดผิวไปได้ 30 วินาที สเกลส่วนใหญ่บนผิวชิ้นงานหลุดออกไปทำให้เห็นเนื้อเหล็กกระจายอยู่ทั่วทั้งชิ้น จากการประเมินด้วยตาจะพบว่ามีส่วนที่เป็นสเกล และส่วนที่สเกลหลุดไปแล้วเผยให้เห็นเนื้อเหล็กอยู่อย่างละประมาณ 50% เมื่อสังเกตรายละเอียดบนชิ้นงานส่วนที่เป็นเนื้อเหล็กทางด้านบนของชิ้นงาน พบว่ามีรอยลึกที่เป็นเส้นตรงอยู่ ตรงส่วนนี้จะมีสีดำเมื่อเทียบกับส่วนเนื้อเหล็กข้างเคียง ซึ่งน่าจะเป็นสเกลสีดำที่ยังหลุดออกมาไม่หมด แสดงให้เห็นลักษณะของพื้นผิวชิ้นงานที่ไม่สม่ำเสมอ ซึ่งเกิดจากกระบวนการรีดร้อน

จากภาพที่ 4.3 – 4.5 ทำให้เราทราบว่าอุณหภูมิในการกัดผิวเป็นปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อ การหลุดออกของสเกล เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นสเกลจะหลุดออกมากได้มากขึ้น ดังนั้นอัตราการหลุด ออกของสเกลจะแปรผันตรงกับอุณหภูมิที่ใช้ในการกัดผิว การกัดผิวใน 40 g HCl/l ทั้ง 3 อุณหภูมิ ตามเวลาที่ทำการศึกษาวิจัยนี้ไม่สามารถทำให้ผิวชิ้นงานสะอาดปราศจากสเกลได้ หากต้องการให้ สเกลบนชิ้นงานหลุดออกหมดจำเป็นต้องอาศัยเวลาที่นานขึ้น โดยใช้เวลาประมาณ 150 วินาที, 120 วินาที และ 100 วินาที สำหรับอุณหภูมิ 70°C, 80°C และ 90°C ตามลำดับ น้ำหนักสเกลที่ ลดลงเฉลี่ยอยู่ประมาณ 4.5463 mg/cm² ชิ้นงานหลังจากกัดผิวจนสเกลหมดแสดงดังภาพที่ 4.6 เมื่อพิจารณารายละเอียดบนผิวชิ้นงานพบว่าบางส่วนยังเห็นเป็นสเกลสีดำ ซึ่งเป็นสเกลที่ฝังลึกอยู่ บนผิวชิ้นงานตรงส่วนที่ผิวชิ้นงานไม่เรียบ มักจะเป็นบริเวณขอบนอกสุดของชิ้นงานน่าจะเป็นผล มาจากกระบวนการรีดร้อน (บนผิวชิ้นงานอาจจะมีสีออกน้ำตาลแดงเล็กน้อยเป็นผลจากการเกิด สเกลต่อหลังการกัดผิว เนื่องจากต้องใช้น้ำล้างกรดออกจากชิ้นงาน จึงไม่สามารถยับยั้งการเกิด สเกลขึ้นมาใหม่ได้)



ภาพที่ 4.6 ภาพชิ้นงานที่กัดผิวจนไม่มีสเกล

ดังนั้นเพื่อเป็นการลดเวลาในการกัดผิว กระบวนการจริงในโรงงานจึงจำเป็นต้องใช้ สารละลายกรดไฮโดรคลอริกหลายความเข้มข้น เพื่อให้ชิ้นงานที่มีคุณภาพผิวดี

4.1.3 ปริมาณเหล็กในสารละลายหลังการกัดผิว

ในการศึกษาวิจัยนี้เราจะผสมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกตามสภาวะต่างๆ ขึ้นมาใหม่ จากสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น ดังนั้นจึงถือว่าการจุ่มชิ้นงานลงไปเพื่อกัดผิวนั้นใน สารละลายจะไม่มีเหล็กอยู่เลย

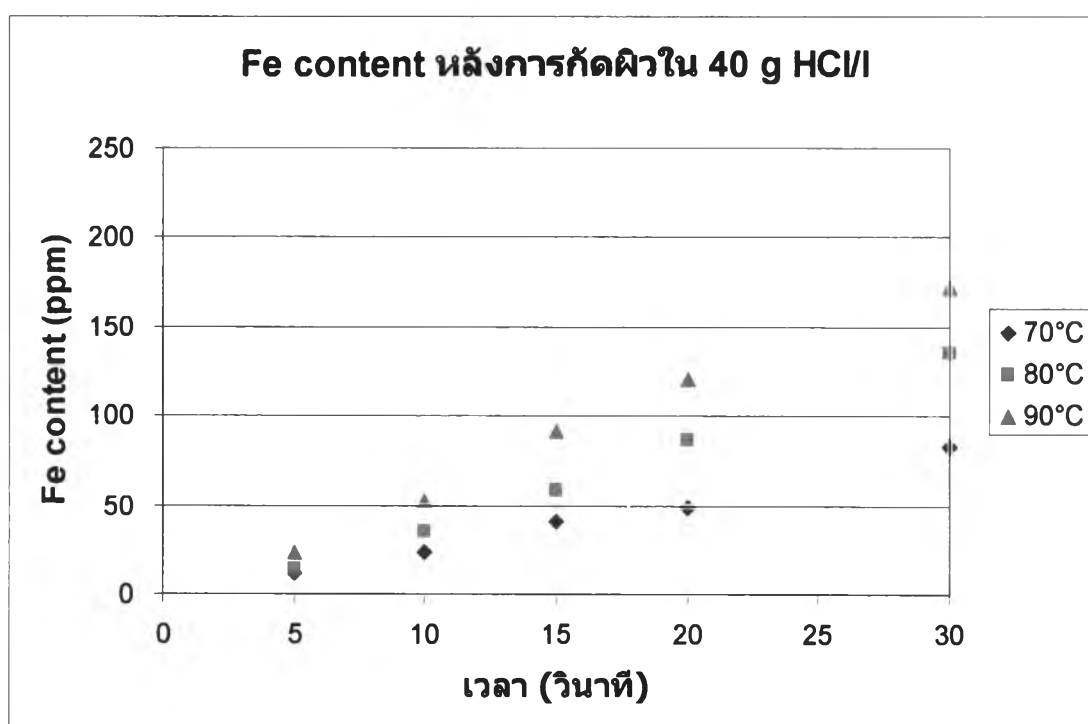
เมื่อพิจารณาปริมาณเหล็ก (Fe content) หลังการกัดผิวใน 40 g HCl/l (แสดงในรูปของ ส่วนในล้านส่วน, parts per million, ppm) ทั้ง 3 อุณหภูมิพบว่าปริมาณเหล็กในสารละลายกรดจะ

เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ตามเวลาที่ใช้ในการกัดผิว และการเพิ่มขึ้นของปริมาณเหล็กนี้มีแนวโน้มเหมือนกับกรณีของน้ำหนักชิ้นงานที่ลดลง

ตารางที่ 4.2 แสดงปริมาณเหล็กหลังการกัดผิวใน 40 g HCl/I

เวลา	ปริมาณเหล็กหลังจากกัดผิวชิ้นงานใน 40 g HCl/I (ppm)		
	อุณหภูมิ 70°C	อุณหภูมิ 80°C	อุณหภูมิ 90°C
5 วินาที	11	14	23
10 วินาที	24	35	52
15 วินาที	41	58	92
20 วินาที	48	87	121
30 วินาที	83	135	172

หมายเหตุ: เมื่อต้องการแปลงเป็นความเข้มข้นในหน่วย mg/l จะได้ว่า 1 ppm = 1 mg/l



ภาพที่ 4.7 Fe content หลังการกัดผิวใน 40 g HCl/I

ทั้งน้ำหนัก และปริมาณเหล็กที่เปลี่ยนแปลงหลังการกัดผิวใน 40 g HCl/I ทำให้ทราบว่า อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นเป็นปัจจัยสำคัญที่ช่วยเร่งปฏิกิริยาระหว่างสารละลายกรดไฮโดรคลอริกกับสเกลบนผิวชิ้นงานได้

4.2 การกัดผิวที่ความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 70 g HCl/l

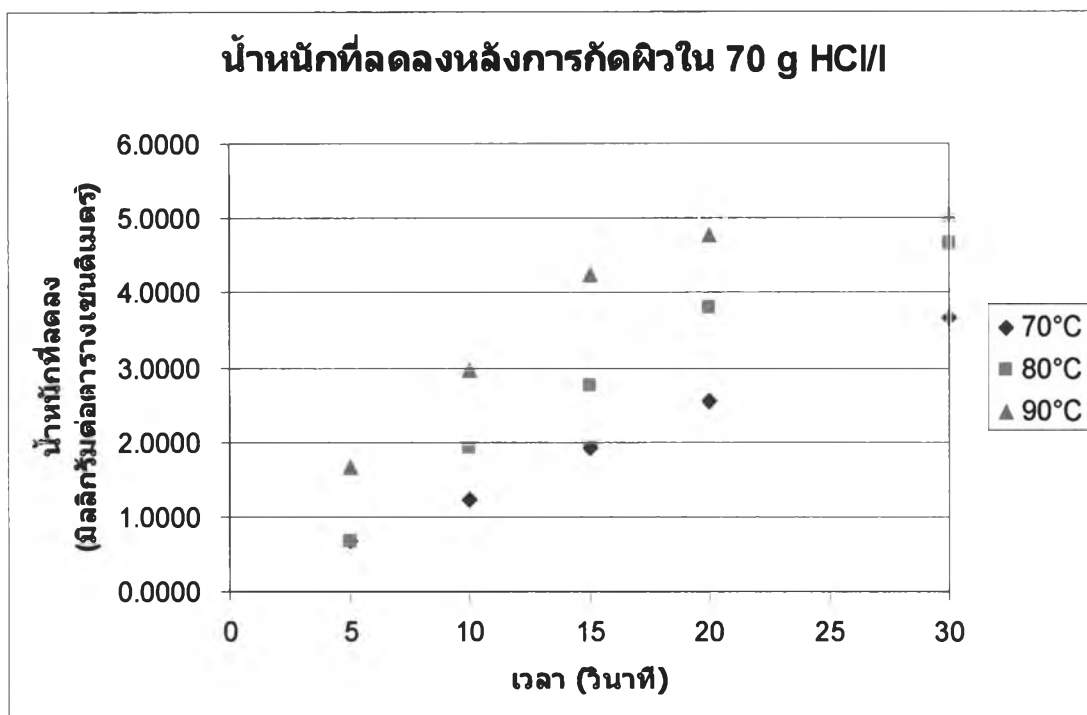
4.2.1 น้ำหนักที่ลดลงของชิ้นงานหลังการกัดผิว

หลังการกัดผิวใน 70 g HCl/l ที่เวลาต่างๆกัน สำหรับอุณหภูมิ 70°C และ 80°C การเปลี่ยนแปลงบนผิวชิ้นงานจะเหมือนกับใน 40 g HCl/l ทั้ง 3 อุณหภูมิ คือ เริ่มแรกจะมีฟองก๊าซไฮโดรเจนค่อยๆเกิดขึ้น และเกาะอยู่ที่ผิวชิ้นงาน เมื่อเวลาผ่านไปปริมาณฟองก๊าซจะเพิ่มขึ้น พร้อมกับที่ฟองก๊าซเหล่านี้จะลอยขึ้นมา แต่ที่อุณหภูมิ 90°C นั้นฟองก๊าซจะเกาะอยู่ที่ผิวชิ้นงานเพียงชั่วคราว ในช่วงแรกหลังจากชิ้นงานสัมผัสกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริก แล้วฟองก๊าซจะเพิ่มปริมาณอย่างรวดเร็ว และฟองก๊าซจะลอยขึ้นมาเป็นปริมาณมากในช่วงเวลาท้ายๆของการทดลอง เนื่องจากสเกลหลุดออกจนเกือบหมด ดังนั้นปฏิกิริยาส่วนใหญ่จึงเป็นปฏิกิริยาระหว่างเหล็กกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริกตามสมการ (2.5) ซึ่งฟองก๊าซที่เกิดขึ้นจะเป็นแบบ preferred site ดังภาพที่ 4.1

ตารางที่ 4.3 แสดงน้ำหนักชิ้นงานที่ลดลงหลังการกัดผิวใน 70 g HCl/l

เวลา	น้ำหนักที่ลดลงหลังจากกัดผิวชิ้นงานด้วย 70 g HCl/l (mg/cm ²)		
	อุณหภูมิ 70°C	อุณหภูมิ 80°C	อุณหภูมิ 90°C
5 วินาที	0.6687	0.6722	1.6650
10 วินาที	1.2217	1.9244	2.9640
15 วินาที	1.9229	2.7480	4.2403
20 วินาที	2.5417	3.7881	4.7828
30 วินาที	3.6688	4.6554	5.0470

เมื่อพิจารณาน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปหลังการกัดผิวใน 70 g HCl/l ทั้ง 3 อุณหภูมิ น้ำหนักจะลดลงเรื่อยๆ ตามเวลาที่ผ่านไป (ภาพที่ 4.8) และน้ำหนักจะลดลงมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น สำหรับอุณหภูมิ 90°C ช่วง 15 - 30 วินาทีนั้นพบว่าน้ำหนักที่ลดลงไม่ได้มีแนวโน้มแบบช่วงเวลารแรกๆ เมื่อเพิ่มเวลาการกัดผิวอีก 10 วินาทีจาก 20 กลายเป็น 30 วินาที น้ำหนักของชิ้นงานจะไม่ได้ลดลงมาก แสดงว่าช่วงหลังนี้การเกิดปฏิกิริยาจะช้าลง

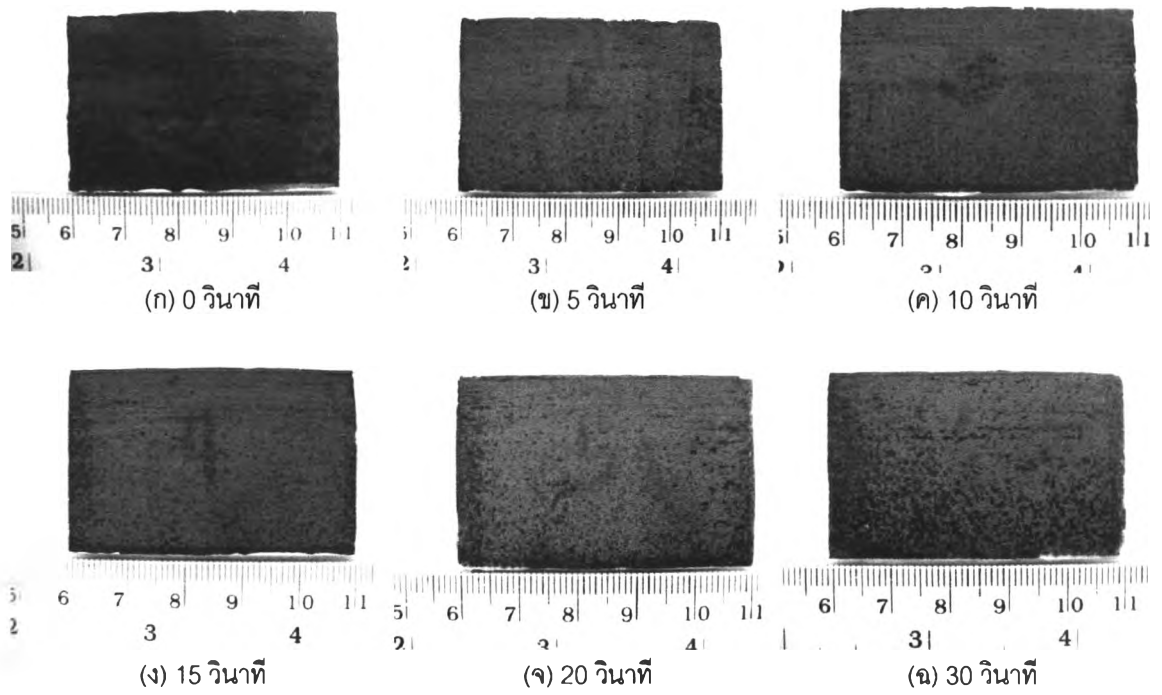


ภาพที่ 4.8 น้ำหนักของชิ้นงานที่ลดลงหลังการกัดผิวใน 70 g HCl/I

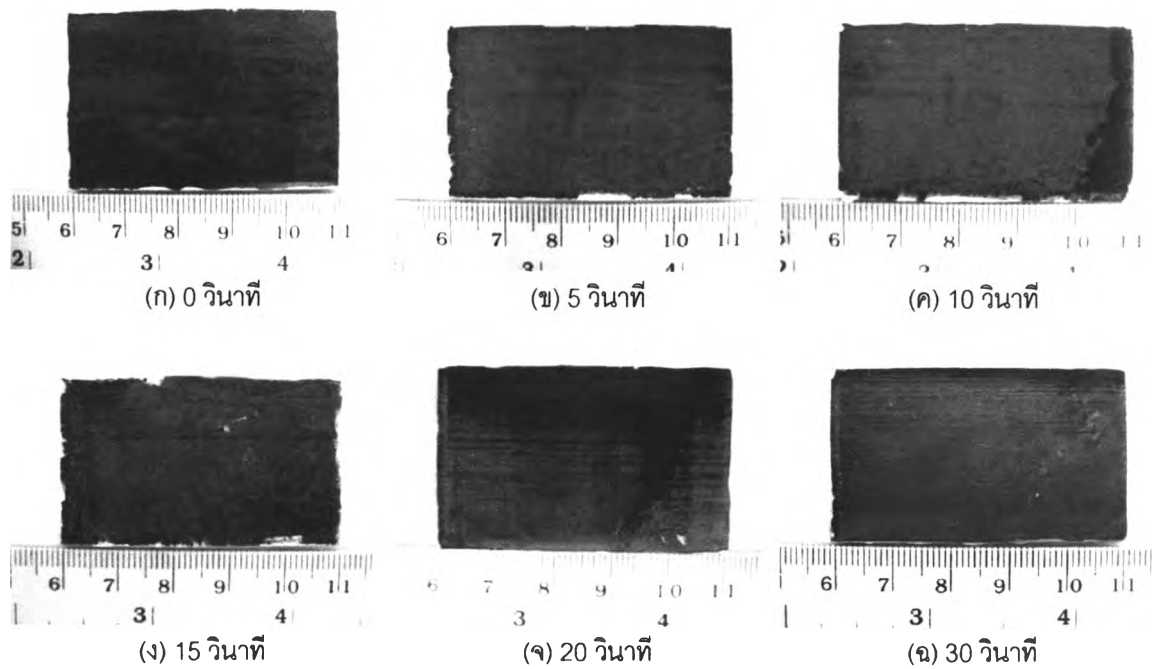
4.2.2 การเปลี่ยนแปลงบนผิวชิ้นงานหลังการกัดผิว

ภาพที่ 4.9 – 4.11 แสดงผิวชิ้นงานหลังผ่านการกัดผิวใน 70 g HCl/I ที่เวลาต่าง ๆ กัน อุณหภูมิ 70°C เวลาในการกัดผิว 5 วินาที ผิวชิ้นงานสเกลจะเริ่มทำปฏิกิริยากับกรด ทำให้ผิวมีลักษณะขรุขระขึ้น จึงเห็นสเกลได้อย่างชัดเจน และสเกลบางส่วนจะเริ่มหลุดออกจากผิวชิ้นงาน หลังจากนั้นเมื่อเวลาผ่านไปสเกลสีน้ำตาลแดงจะค่อยๆ หลุดออกเพิ่มขึ้น จนเห็นสเกลสีดำกระจายตัวอยู่ทั่วชิ้นงาน ช่วงเวลา 20 และ 30 วินาที จะมองเห็นเนื้อเหล็กสีเทาด้วย

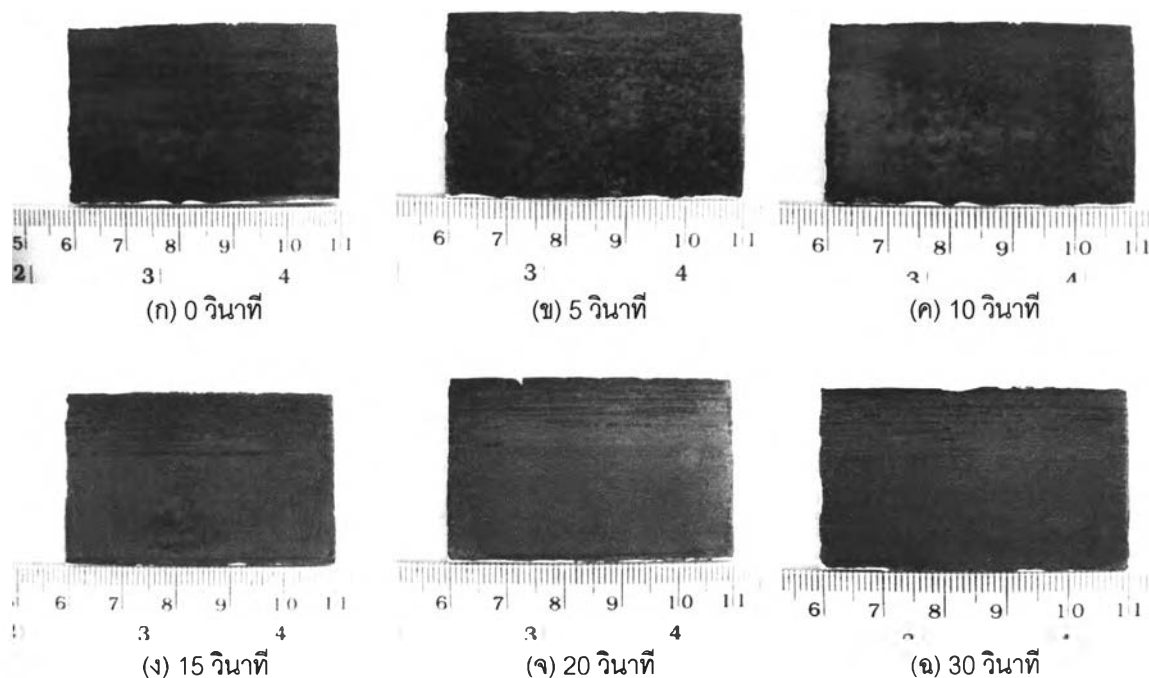
เมื่อกัดผิวที่อุณหภูมิ 80°C หลังจากกัดผิว 5 วินาที มีส่วนที่สเกลหลุดออกจนเห็นเป็นสเกลสีดำกระจายอยู่ทั่วชิ้นงาน ที่เวลา 10 วินาที สเกลเริ่มหลุดออกมากขึ้นจนเห็นสเกลส่วนสีดำและเนื้อเหล็กบางส่วนตรงตำแหน่งขอบของชิ้นงาน เวลาผ่านไปเป็น 15 วินาที สเกลสีน้ำตาลแดงเริ่มหลุดออกไปรวมทั้งเห็นเนื้อเหล็กมากขึ้น เมื่อประมาณด้วยสายตาคิดเป็นสัดส่วนของพื้นที่ที่เป็นเนื้อเหล็กกับสเกล 50:50 ที่เวลา 20 วินาที สเกลสีน้ำตาลแดงหลุดออกไปจนเกือบหมดแล้ว เหลือเพียงตรงขอบด้านบนเล็กน้อย ส่วนบริเวณอื่นๆ ยังคงมีสเกลสีดำอยู่บ้าง และเห็นเนื้อเหล็กเป็นบริเวณกว้าง จนกระทั่งเวลา 30 วินาที จะเห็นผิวชิ้นงานที่เป็นเนื้อเหล็กเป็นบริเวณกว้าง โดยมีสเกลสีน้ำตาลแดงกระจายอยู่ทั่ว แต่เหลืออยู่ในปริมาณไม่มากนัก ที่บริเวณขอบด้านบนของชิ้นงานจะเห็นรอยสเกลฝังลึกเกิดจากผิวชิ้นงานไม่สม่ำเสมอ



ภาพที่ 4.9 ผิวด้านบนชิ้นงานหลังกัดผิวใน 70 g HCl/ อุณหภูมิ 70°C



ภาพที่ 4.10 ผิวด้านบนชิ้นงานหลังกัดผิวใน 70 g HCl/ อุณหภูมิ 80°C



ภาพที่ 4.11 ผิวด้านบนชิ้นงานหลังกัดผิวใน 70 g HCl/ อุณหภูมิ 90°C

อุณหภูมิ 90°C หลังจากชิ้นงานสัมผัสกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริกจะเกิดฟองก๊าซ เกาะทั่วชิ้นงานอย่างรวดเร็ว เพียงเวลา 5 วินาที สเกลสีน้ำตาลแดงหลุดออกไปเป็นจำนวนมากจึงเห็นสเกลส่วนสีดำอยู่ทั่วชิ้นงาน ที่เวลา 10 วินาที สเกลส่วนสีดำหลุดหรือละลายออกจนเห็นเนื้อเหล็กได้อย่างชัดเจน และยังคงมีสเกลสีน้ำตาลแดงเหลืออยู่ เมื่อเพิ่มเวลาการกัดผิวเป็น 15 วินาที พบว่าสเกลหลุดออกไปจนเกือบหมด เหลือสเกลสีน้ำตาลแดงอยู่บริเวณขอบด้านบนของชิ้นงาน และสเกลสีดำกระจายอยู่ทั่วชิ้นงานเล็กน้อย ที่เวลา 20 วินาที และ 30 วินาที สเกลหลุดออกจากชิ้นงานจนหมด เหลือเพียงสเกลบางส่วนที่ฝังลึกอยู่ตามขอบชิ้นงาน เมื่อเวลากัดผิวเพิ่มขึ้นสเกลส่วนสีดำจะลดลง แต่จะไม่เห็นความแตกต่างมากนัก ซึ่งต้องใช้เวลาในการกำจัดออกให้หมด

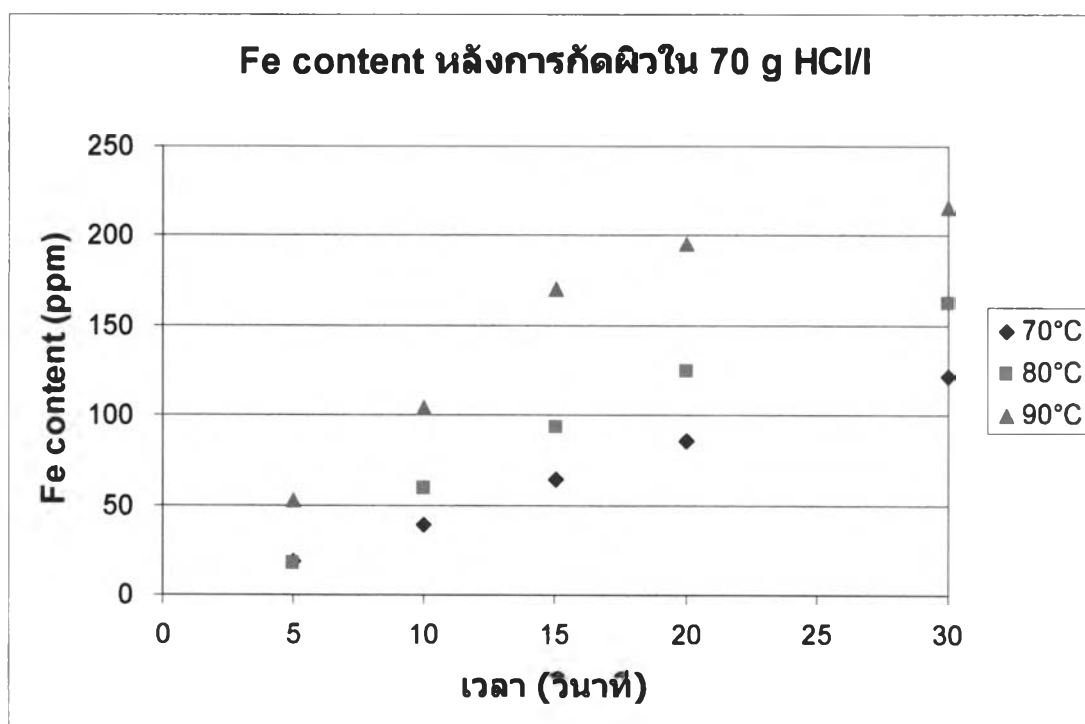
ถ้าเปรียบเทียบภาพของผิวชิ้นงาน กับน้ำหนักที่ลดลงของชิ้นงานหลังการกัดผิวที่อุณหภูมิ 80°C และ 90°C ที่เวลา 15 - 30 วินาที ผิวชิ้นงานแสดงให้เห็นว่าสเกลเริ่มหลุดออกไปเป็นจำนวนมากจึงเห็นเนื้อเหล็กเป็นบริเวณกว้าง ดังนั้นในช่วงเวลานี้ปฏิกิริยาหลักในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกควรจะเป็นปฏิกิริยาระหว่างเนื้อเหล็กกับสารละลายกรด จึงคาดว่าปฏิกิริยาระหว่างเหล็กกับสารละลายกรดนั้น เกิดได้ช้ากว่าปฏิกิริยาระหว่างสเกลกับสารละลายกรด

4.2.3 ปริมาณเหล็กในสารละลายหลังการกัดผิว

ปริมาณเหล็กหลังการกัดผิวใน 70 g HCl/I ทั้ง 3 อุณหภูมิพบว่าปริมาณเหล็กในสารละลายกรดจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เมื่อเวลาหรืออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น (ภาพที่ 4.12)

ตารางที่ 4.4 แสดงปริมาณเหล็กหลังการกัดผิวใน 70 g HCl/I

เวลา	ปริมาณเหล็กหลังจากกัดผิวชิ้นงานใน 70 g HCl/I (ppm)		
	อุณหภูมิ 70°C	อุณหภูมิ 80°C	อุณหภูมิ 90°C
5 วินาที	18	18	52
10 วินาที	39	59	104
15 วินาที	64	93	171
20 วินาที	86	124	196
30 วินาที	122	162	216



ภาพที่ 4.12 Fe content หลังการกัดผิวใน 70 g HCl/I

ลักษณะการเพิ่มขึ้นของปริมาณเหล็กในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก มีแนวโน้ม
 เหมือนกับการลดลงของน้ำหนักรชิ้นงาน เมื่อกัดผิวที่อุณหภูมิ 80°C และ 90°C เป็นเวลา 15 - 30
 วินาทีนั้นการเพิ่มขึ้นของปริมาณเหล็กจะน้อยลงกว่าช่วงเวลาแรกๆของการกัดผิว แสดงว่า

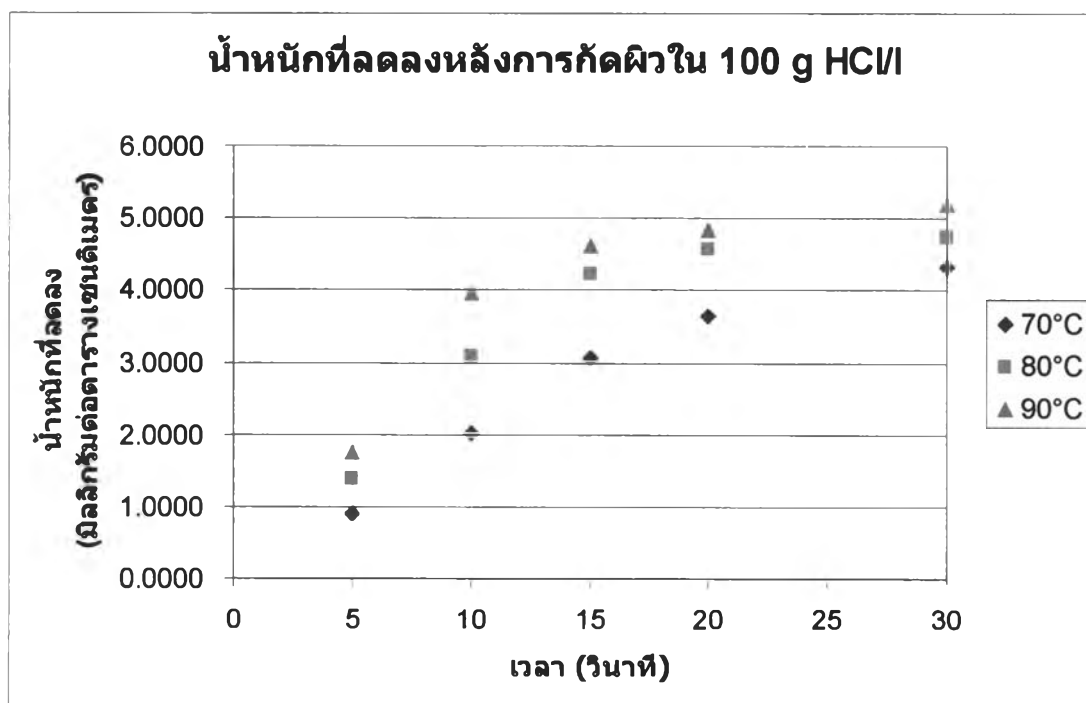
ปฏิกิริยาเกิดได้ช้าลงซึ่งเป็นผลจากการเปลี่ยนปฏิกิริยาหลักในสารละลาย จากปฏิกิริยาระหว่างสเกลกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริก เป็นปฏิกิริยาระหว่างเหล็กกับสารละลายกรด

4.3 การกัดผิวที่ความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 100 g HCl/l

4.3.1 น้ำหนักที่ลดลงของชิ้นงานหลังการกัดผิว

ตารางที่ 4.5 แสดงน้ำหนักชิ้นงานที่ลดลงหลังการกัดผิวใน 100 g HCl/l

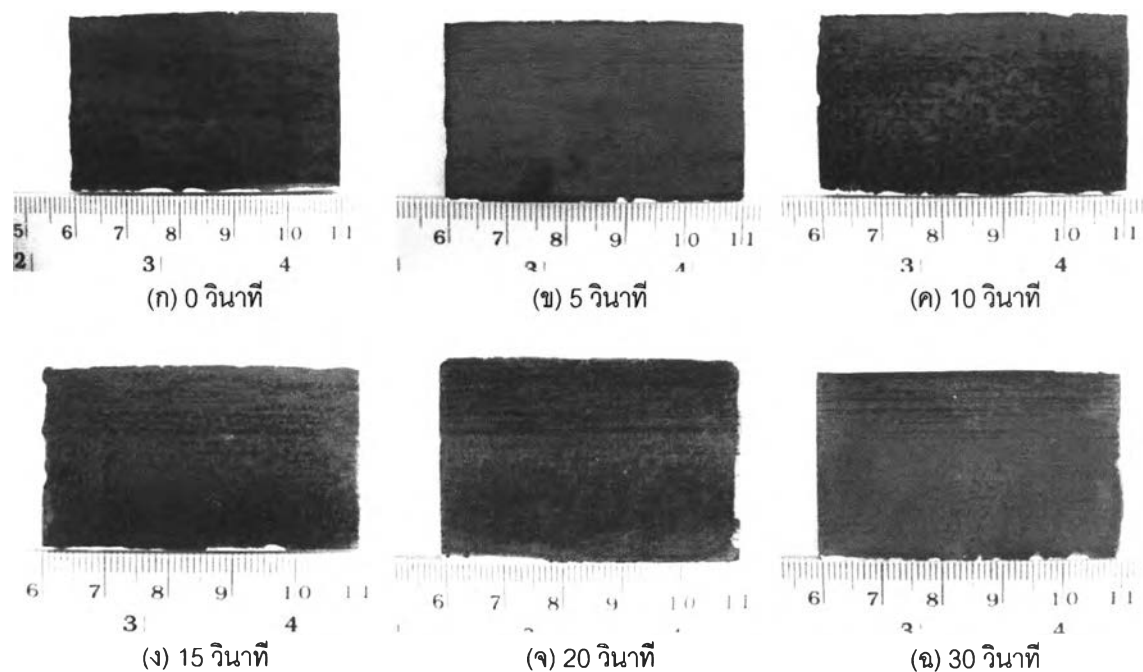
เวลา	น้ำหนักที่ลดลงหลังจากกัดผิวชิ้นงานใน 100 g HCl/l (mg/cm ²)		
	อุณหภูมิ 70°C	อุณหภูมิ 80°C	อุณหภูมิ 90°C
5 วินาที	0.9050	1.3958	1.7576
10 วินาที	2.0092	3.0931	3.9707
15 วินาที	3.0612	4.2146	4.6084
20 วินาที	3.6320	4.5684	4.8247
30 วินาที	4.3231	4.7390	5.2069



ภาพที่ 4.13 น้ำหนักของชิ้นงานที่ลดลงหลังการกัดผิวใน 100 g HCl/l

เมื่อพิจารณาน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปหลังการกัดผิวใน 100 g HCl/ ทั้ง 3 อุณหภูมิ น้ำหนักจะลดลงเรื่อยๆ ตามเวลาที่ผ่านไป (ภาพที่ 4.13) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น น้ำหนักของชิ้นงานก็จะลดลงมากขึ้น น้ำหนักที่ลดลงหลังการกัดผิวทั้ง 3 อุณหภูมิมีลักษณะเหมือนกันคือช่วงแรก น้ำหนักจะลดลงอย่างรวดเร็ว เมื่อใช้เวลากัดผิวมากขึ้นเป็น 15 - 30 วินาที น้ำหนักที่ลดลงจะไม่มากนักเมื่อเปรียบเทียบกับช่วง 15 วินาทีแรก ซึ่งจะเห็นได้ชัดเจนเมื่อกัดผิวที่อุณหภูมิ 90°C

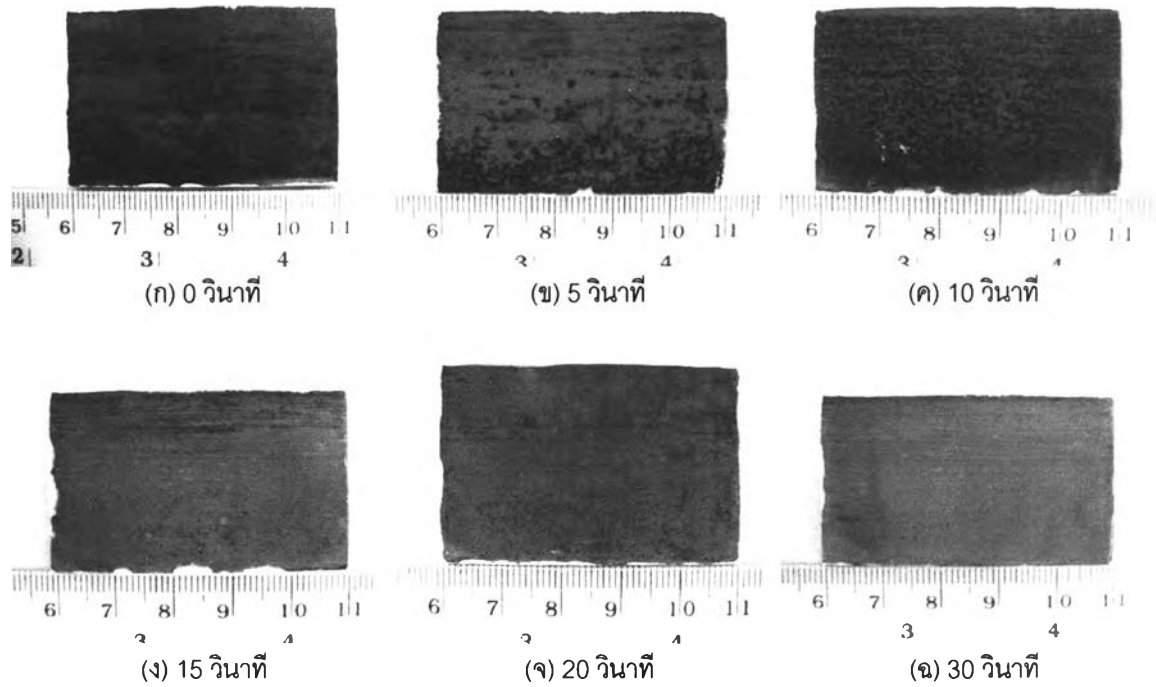
4.3.2 การเปลี่ยนแปลงบนผิวชิ้นงานหลังการกัดผิว



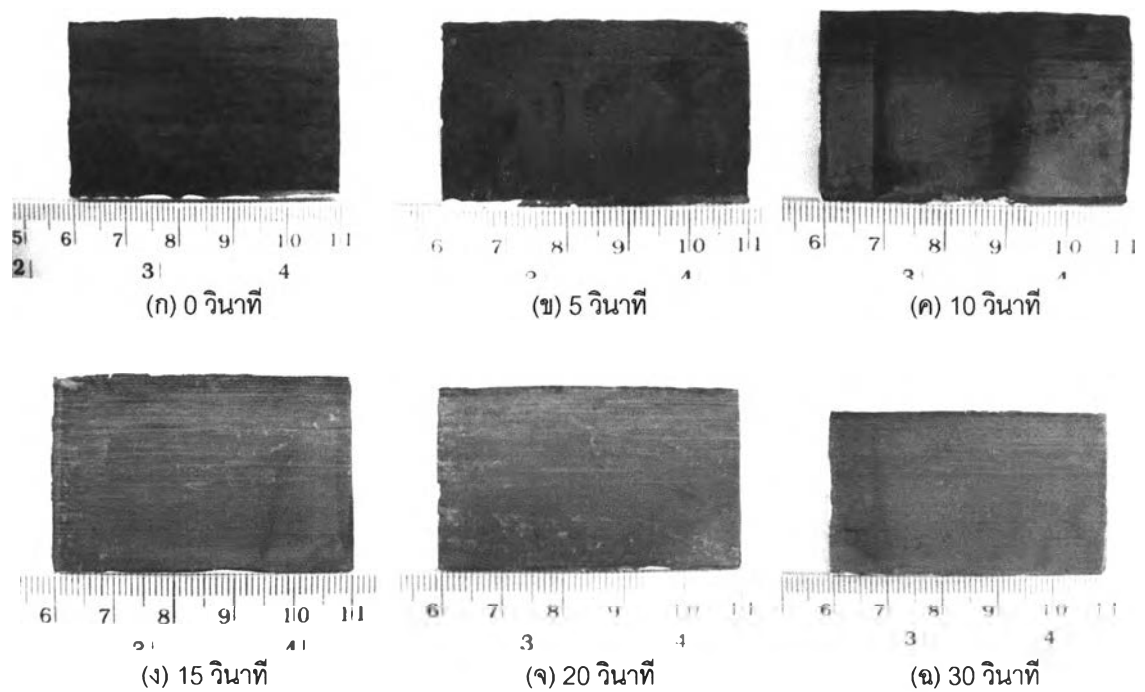
ภาพที่ 4.14 ผิวด้านบนชิ้นงานหลังกัดผิวใน 100 g HCl/ อุณหภูมิ 70°C

ภาพที่ 4.14 - 4.16 แสดงผิวของชิ้นงานหลังการกัดผิวใน 100 g HCl/ อุณหภูมิ 70°C หลังจากกัดผิวเป็นเวลา 5 วินาที ฟองก๊าซปริมาณมากจะเกาะอยู่ที่ผิวชิ้นงาน สเกลบางส่วนเริ่มหลุดออกไปบ้าง เมื่อเพิ่มเวลาเป็น 10 วินาที สเกลสีน้ำตาลแดงหลุดออกไปเป็นจำนวนมาก ทำให้เห็นสเกลสีดำปกคลุมชิ้นงานอยู่ที่ 15 วินาที สเกลสีน้ำตาลแดงหลุดออกไปจนเกือบหมด เหลือแต่บริเวณขอบด้านบน ทัวทั้งชิ้นงานจะเห็นแต่สเกลสีดำ อาจพบเนื้อเหล็กได้บริเวณด้านข้างของชิ้นงาน ฟองก๊าซที่เกิดขึ้นในช่วงนี้ จะเกาะอยู่ที่ผิวชิ้นงานเพียงชั่วคราว และลอยขึ้นมาอย่างรวดเร็ว เวลากัดผิว 20 วินาที สเกลหลุดออกไปจากชิ้นงานมาก ทำให้เห็นเนื้อเหล็กคิดเป็นสัดส่วนประมาณ 40% ของพื้นที่ทั้งหมดเมื่อประมาณด้วยสายตา หลังจากนั้นกัดผิวเป็นเวลา 30 วินาที จะมีสเกลหลงเหลือเพียงเล็กน้อย กระจายอยู่ทั่วชิ้นงาน แต่บริเวณขอบด้านบนยังมีสเกลอยู่ ซึ่ง

เป็นสเกลแบบฝังลึก เมื่อพื้นที่บนชิ้นงานเหลือแต่เนื้อเหล็กแล้ว ลักษณะชิ้นงานจะมีแต่ฟองก๊าซปกคลุมทั่วชิ้นงาน ทั้งที่เกาะอยู่บนผิว และที่ลอยขึ้นมา แสดงว่าปฏิกิริยาหลักขณะนั้นคือปฏิกิริยาระหว่างกรดไฮโดรคลอริกกับเหล็ก



ภาพที่ 4.15 ผิวด้านบนชิ้นงานหลังกัดผิวใน 100 g HCl/ อุณหภูมิ 80°C



ภาพที่ 4.16 ผิวด้านบนชิ้นงานหลังกัดผิวใน 100 g HCl/ อุณหภูมิ 90°C

อุณหภูมิ 80°C การกัดผิว 5 วินาทีทำให้สเกลสีน้ำตาลแดงเข้มหลุดออกไปเป็นจำนวนมาก โดยเฉพาะส่วนล่างของชิ้นล่างจึงกลายเป็นสเกลสีดำ พร้อมทั้งมีฟองก๊าซเกาะ และลอยออกจากผิวเป็นจำนวนมาก เวลา 10 วินาที สเกลสีน้ำตาลแดงหลุดออกไปจนหมด ดังนั้นชิ้นงานจึงให้เห็นแต่สเกลสีดำ ส่วนขอบด้านล่างชิ้นงานเริ่มเห็นเนื้อพื้นที่เป็นเหล็ก หลังจากนั้นเมื่อกัดผิวเป็นเวลา 15 วินาทีสเกลหลุดออกไปเผยให้เห็นเนื้อเหล็กเกือบทั้งชิ้น ยกเว้นแต่เพียงบริเวณขอบด้านบนของชิ้นงานเท่านั้น การลอยของฟองก๊าซจากผิวชิ้นงานจะเริ่มช้าลง ส่วนเวลา 20 และ 30 วินาทีบนชิ้นงานยังมีสเกลหลงเหลืออยู่บ้าง กระจายตัวทั่วชิ้นงาน

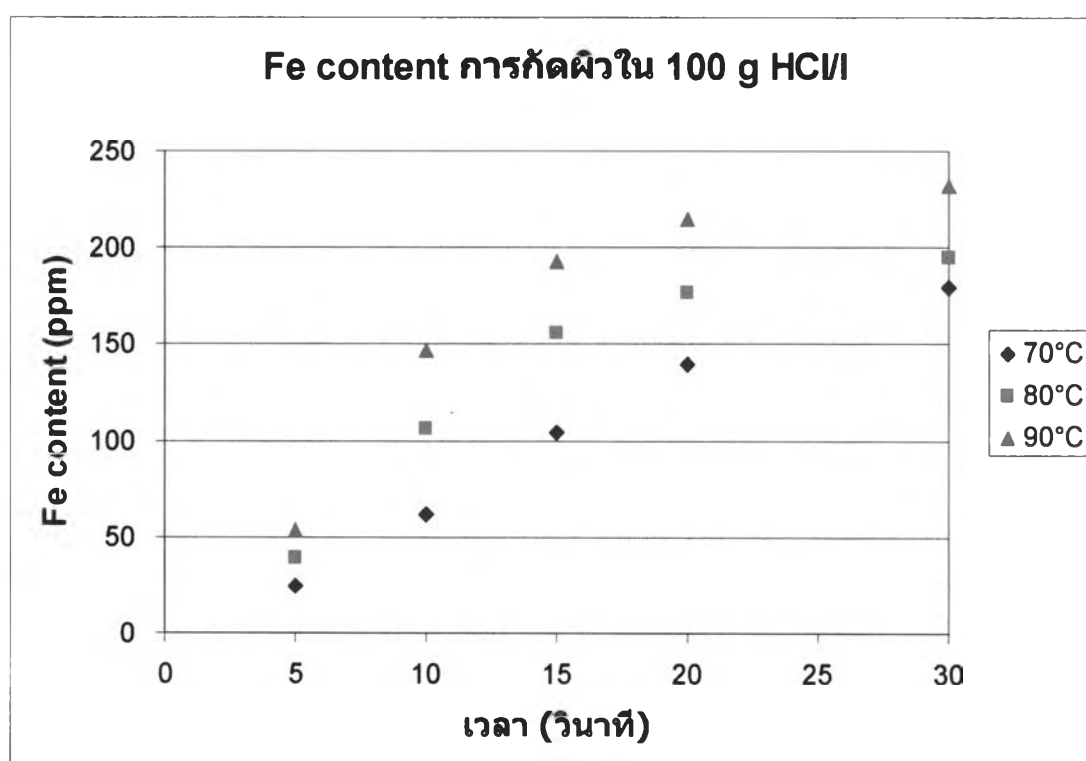
สำหรับอุณหภูมิ 90°C ปฏิกริยาระหว่างสารละลายกรดไฮโดรคลอริกกับสเกล เกิดได้รวดเร็วมากเมื่อเทียบกับอุณหภูมิอื่น เพียงเวลา 5 วินาทีสามารถละลายสเกลสีน้ำตาลแดงออกมาได้หมด เหลือเพียงสเกลสีดำปกคลุมชิ้นงานอยู่ เมื่อเวลาผ่านไปเป็น 10 วินาที สเกลส่วนใหญ่หลุดออกจนสามารถเห็นเนื้อเหล็กเป็นบริเวณกว้าง ส่วนเวลา 15 วินาทีจะเหลือสเกลเพียงเล็กน้อยที่บริเวณขอบด้านบนของชิ้นงานเท่านั้น สำหรับ 20 และ 30 วินาทีสเกลหลุดออกไปจนเกือบหมด ยกเว้นสเกลฝังลึกตรงขอบบนสุดเท่านั้น การเพิ่มเวลากัดผิวมากขึ้นหลังจากนี้จะทำให้สูญเสียเนื้อเหล็กมากเกินไป ปริมาณฟองก๊าซที่เกิดขึ้นจะมีมากในช่วงเริ่มแรกของการจุ่มชิ้นงานลงในกรด แล้วจะค่อยๆเพิ่มขึ้นจนกระทั่งสเกลหลุดออกไปจนเกือบหมด ช่วง 15 - 30 วินาที ฟองก๊าซจะเริ่มลอยขึ้นมาช้าลงเนื่องจากการเปลี่ยนปฏิกิริยาหลักในสารละลาย แต่ฟองก๊าซที่เกิดขึ้นจะมีปริมาณมาก เพราะผิวชิ้นงานเป็นเนื้อเหล็กหมด

4.3.3 ปริมาณเหล็กในสารละลายหลังการกัดผิว

การเปลี่ยนแปลงของปริมาณเหล็กหลังการกัดผิวใน 100 g HCl/ℓ ทั้ง 3 อุณหภูมิจะมีลักษณะเหมือนกับการลดลงของน้ำหนักรชิ้นงาน คือ ปริมาณเหล็กจะเพิ่มขึ้นตามเวลา และอุณหภูมิที่ใช้สำหรับการกัดผิว ช่วงระยะแรกของการกัดผิว (15 วินาทีแรก) ปริมาณเหล็กจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆอย่างรวดเร็ว เมื่อใช้เวลากัดผิวมากขึ้นปริมาณเหล็กที่ตรวจพบได้นั้นจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (เปรียบเทียบกับช่วงแรก) แสดงว่าปฏิกิริยาเกิดช้าลง

ตารางที่ 4.6 แสดงปริมาณเหล็กหลังการกัดผิวใน 100 g HCl/I

เวลา	ปริมาณเหล็กหลังจากกัดผิวชิ้นงานใน 100 g HCl/I (ppm)		
	อุณหภูมิ 70°C	อุณหภูมิ 80°C	อุณหภูมิ 90°C
5 วินาที	25	39	54
10 วินาที	62	106	147
15 วินาที	104	156	193
20 วินาที	149	177	215
30 วินาที	180	192	232



ภาพที่ 4.17 Fe content หลังกัดผิวใน 100 g HCl/I

ปริมาณเหล็กทั้ง 3 อุณหภูมิมีความสอดคล้องกับผลจากน้ำหนัก และการเปลี่ยนแปลงที่ผิวของชิ้นงาน จึงช่วยยืนยันว่าผลของน้ำหนัก และปริมาณเหล็กที่มีการเปลี่ยนแปลงซ้ำเมื่อใช้เวลาในการกัดผิวมากขึ้น เป็นผลจากปฏิกิริยาระหว่างเหล็กกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่เป็นปฏิกิริยาหลักในระบบ ณ เวลานั้น แสดงว่าปฏิกิริยานี้เกิดช้ากว่าปฏิกิริยาระหว่างสเกลกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริก

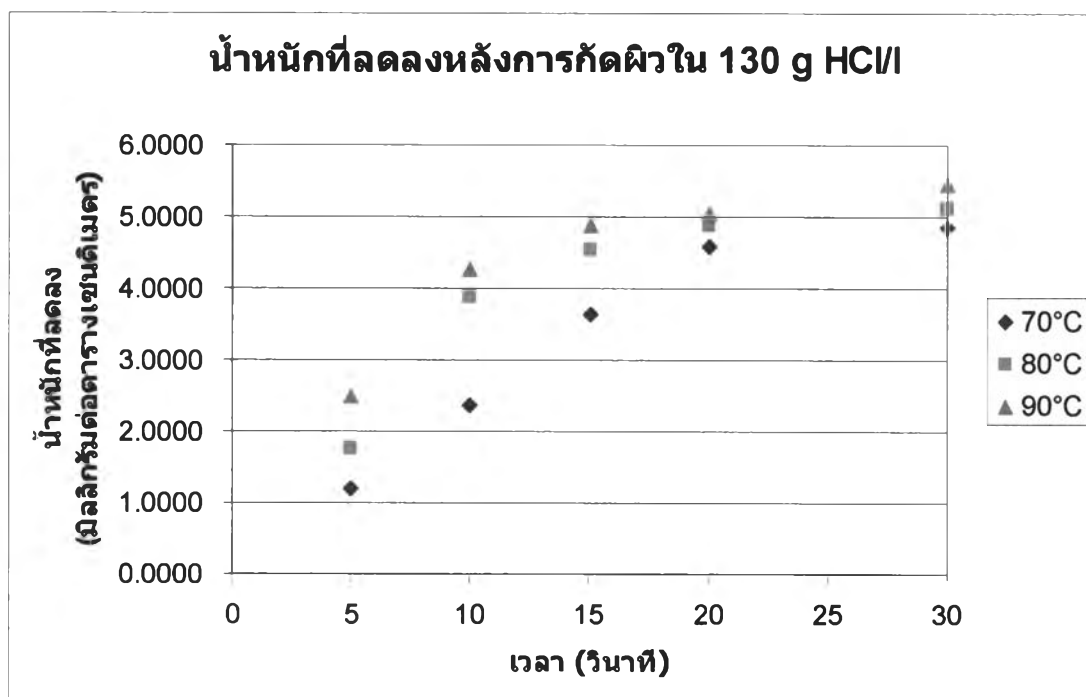
4.4 การกัดผิวที่ความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 130 g HCl/l

4.4.1 น้ำหนักที่ลดลงของชิ้นงานหลังการกัดผิว

หลังการกัดผิวใน 130 g HCl/l HCl ทั้ง 3 อุณหภูมิ พบว่าน้ำหนักลดลงอย่างรวดเร็วในช่วง 15 วินาทีแรก โดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 90°C ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากสารละลายมีความเข้มข้นสูงด้วย หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มเวลาที่ใช้ในการกัดผิวชิ้นอีกน้ำหนักจะลดลงอีกไม่มากนัก แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเกิดช้าลง

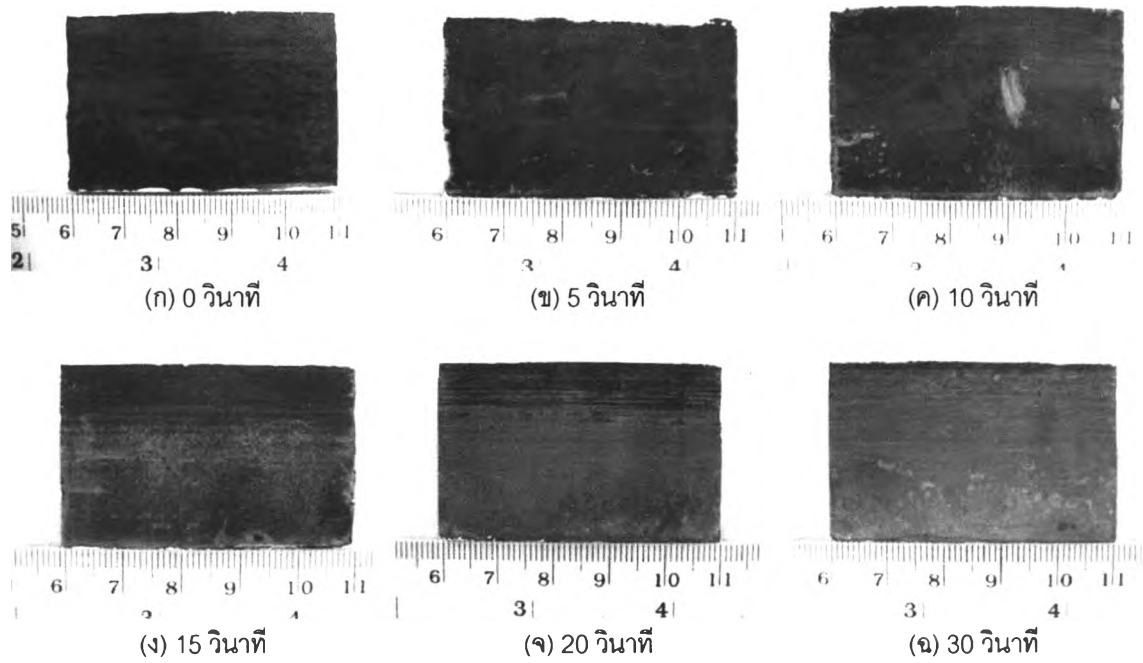
ตารางที่ 4.7 แสดงน้ำหนักชิ้นงานที่ลดลงหลังการกัดผิวใน 130 g HCl/l

เวลา	น้ำหนักที่ลดลงหลังจากกัดผิวชิ้นงานใน 130 g HCl/l (mg/cm ²)		
	อุณหภูมิ 70°C	อุณหภูมิ 80°C	อุณหภูมิ 90°C
5 วินาที	1.1977	1.7563	2.4957
10 วินาที	2.3723	3.9783	4.6033
15 วินาที	3.6463	4.7115	4.8801
20 วินาที	4.5842	4.8759	5.0516
30 วินาที	4.8558	5.1312	5.4533

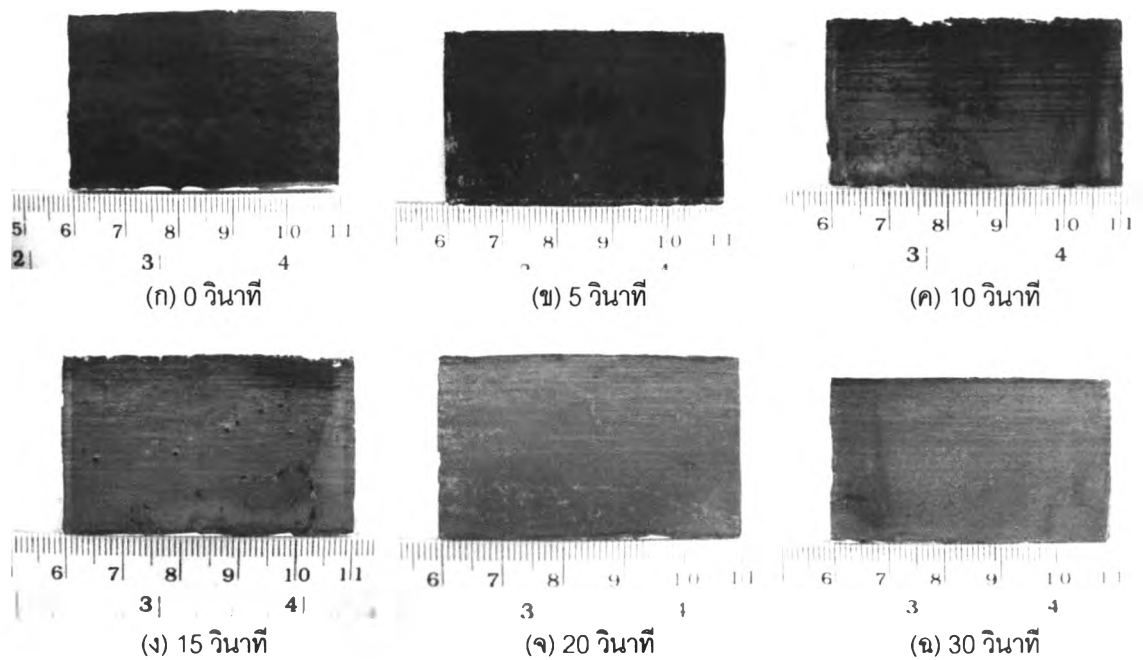


ภาพที่ 4.18 น้ำหนักของชิ้นงานที่ลดลงหลังการกัดผิวใน 130 g HCl/l

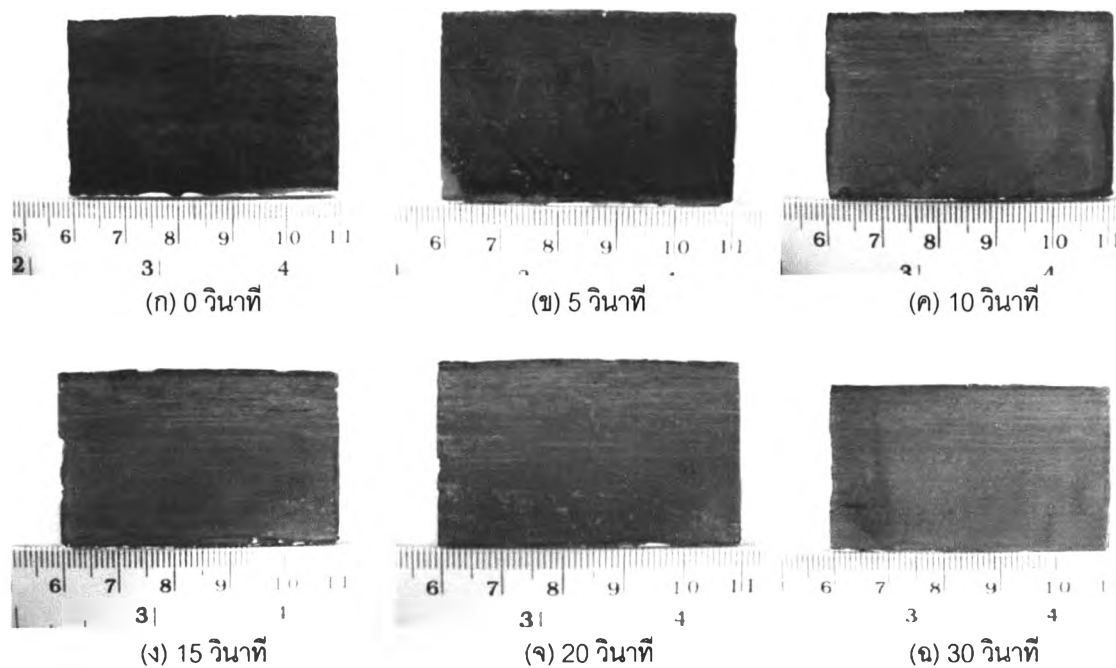
4.4.2 การเปลี่ยนแปลงบนผิวชิ้นงานหลังการกัดผิว



ภาพที่ 4.19 ผิวด้านบนชิ้นงานหลังกัดผิวใน 130 g HCl/ อุณหภูมิ 70°C



ภาพที่ 4.20 ผิวด้านบนชิ้นงานหลังกัดผิวใน 130 g HCl/ อุณหภูมิ 80°C



ภาพที่ 4.21 ผิวด้านบนชิ้นงานหลังกัดผิวใน 130 g HCl/ อุณหภูมิ 90°C

จากภาพที่ 4.19 – 4.21 การเปลี่ยนแปลงบนผิวชิ้นงานหลังการกัดผิวใน 130 g HCl / l ที่เวลาต่างๆ เนื่องจากที่ความเข้มข้นนี้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ดังนั้นเพียง 5 วินาทีหลังการกัดผิวที่อุณหภูมิ 70°C สเกลสีน้ำตาลแดงจึงหลุดออกไปจนหมด เหลือเพียงสเกลสีดำปกคลุมผิวชิ้นงานอยู่ บางจุดจะเห็นถึงเนื้อเหล็ก มีฟองก๊าซเกาะ และลอยขึ้นจากผิวชิ้นงานอย่างรวดเร็ว มากกว่าบริเวณอื่นๆที่ยังมีสเกลปกคลุมอยู่ จึงเห็นฟองก๊าซเกาะแบบ preferred site เวลากัดผิว 10 วินาทีส่วนล่างของชิ้นงานจะเห็นเนื้อเหล็กมากขึ้น แต่บริเวณอื่นยังมีสเกลสีดำปกคลุมอยู่ หลังจากนั้นที่เวลา 15 วินาทีสเกลส่วนใหญ่หลุดออกไปจากชิ้นงานเผยให้เห็นเนื้อเหล็กเป็นบริเวณกว้างประมาณ 40% (เมื่อประมาณทางสายตา) โดยสเกลที่หลงเหลืออยู่มักจะอยู่บริเวณขอบด้านบนของชิ้นงาน และกระจายตัวอยู่ที่ส่วนอื่นๆ เวลา 20 และ 30 วินาที

อุณหภูมิ 80°C เวลา 5 วินาทีผิวชิ้นงานจะเหลือแต่สเกลสีดำเท่านั้น และเมื่อเวลากัดผิวเป็น 10 วินาทีสเกลหลุดออกจากชิ้นงาน ทำให้เห็นเนื้อเหล็กมากกว่า 50% ของพื้นที่บนผิวชิ้นงาน เนื่องจากปฏิกิริยาเกิดขึ้นรวดเร็ว ดังนั้นเวลาเพียง 15 วินาทีสเกลจึงหลุดออกไปชิ้นงานจนหมด เหลือเพียงแค่สเกลฝังลึกบนผิวชิ้นงานบริเวณขอบด้านบน และมีจำนวนน้อยมากกระจายอยู่บริเวณอื่น หลังจากนั้นจะเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างสารละลายกรดไฮโดรคลอริกกับเนื้อเหล็กบนชิ้นงานเท่านั้น เนื่องจากสเกลหลุดออกไปจากชิ้นงานจนหมดแม้แต่สเกลที่ฝังลึกตรงขอบด้านบน

สำหรับอุณหภูมิ 90°C ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วมากๆ ที่ 5 วินาทีจะเริ่มเห็นผิวชิ้นงานได้บางส่วนแล้ว เวลาแค่ 10 วินาทีผิวชิ้นงานจะเห็นแต่เนื้อเหล็กเท่านั้น เมื่อเพิ่มเวลาการกัดผิว

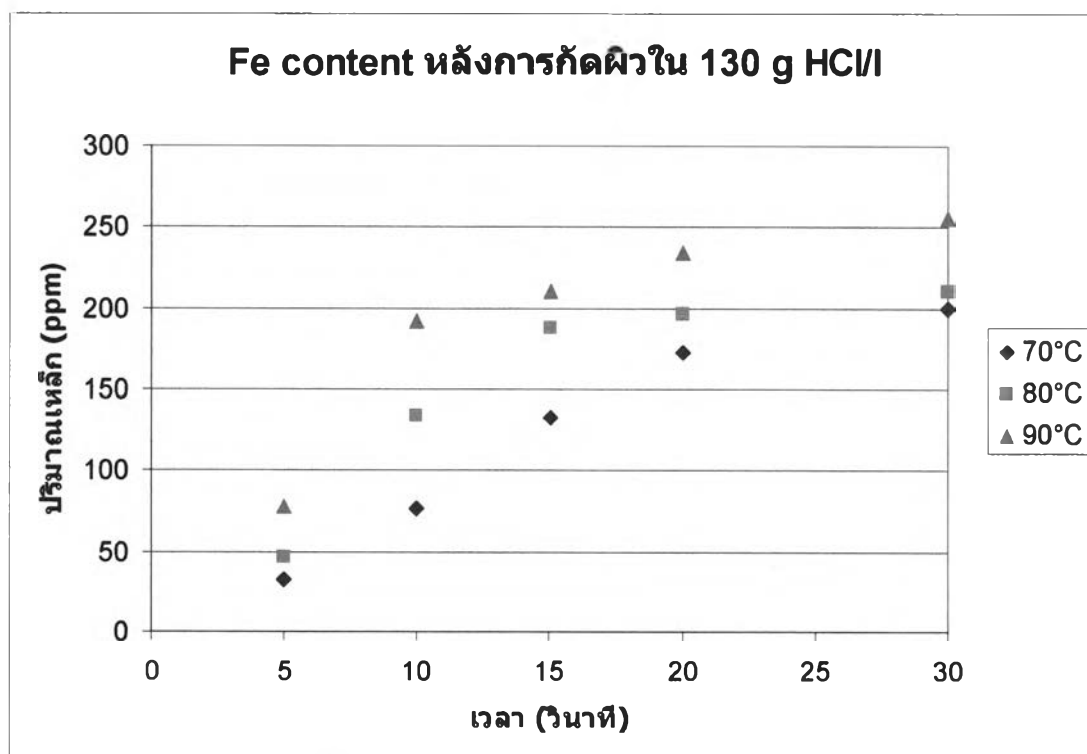
ต่อไป สเกลฝั่งลึกตรงขอบด้านบนก็ทำปฏิกิริยากับกรดจนหายไปหมด ฟองก๊าซที่เกาะ และลอยขึ้นจากชั้นงานตลอดทั้งอุณหภูมิจึงมีปริมาณค่อนข้างคงที่ แต่มีปริมาณมาก และลอยขึ้นมาอย่างหนาแน่น รวดเร็ว

4.4.3 ปริมาณเหล็กในสารละลายหลังการกัดผิว

ปริมาณเหล็กหลังการกัดผิวทั้ง 3 อุณหภูมิ จะเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการกัดผิวมากขึ้น ซึ่งได้ผลสอดคล้องกับน้ำหนักของชิ้นงานที่ลดลง ช่วง 15 วินาทีแรกปริมาณเหล็กในสารละลายจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อเวลาผ่านไปปริมาณเหล็กจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ

ตารางที่ 4.8 แสดงปริมาณเหล็กหลังการกัดผิวใน 130 g HCl/I

เวลา	ปริมาณเหล็กหลังจากกัดผิวชิ้นงานใน 130 g HCl/I (ppm)		
	อุณหภูมิ 70°C	อุณหภูมิ 80°C	อุณหภูมิ 90°C
5 วินาที	33	47	78
10 วินาที	77	134	192
15 วินาที	138	188	211
20 วินาที	173	197	234
30 วินาที	186	217	255



ภาพที่ 4.22 Fe content หลังกัดผิวใน 130 g HCl/I

หลังจากกัฒมิวจนสเกลส่วนใหญ่หลุดออกไปแล้วนั้น ปฏิกริยาในสารละลายหลักจะเป็นปฏิกริยาระหว่างเหล็กกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ดังนั้นน้ำหนักที่ลดลง หรือปริมาณเหล็กในสารละลายเพิ่มมากขึ้นเป็นผลจากการสูญเสียเนื้อเหล็ก แสดงว่าเวลาที่ใช้ในการกัฒมิวก็เป็นสิ่งสำคัญที่ต้องพิจารณาให้เหมาะสมต่อลักษณะชิ้นงาน ซึ่งมีความแตกต่างกันทั้งโครงสร้างของสเกล ความหนาของสเกล รวมถึงขนาดของชิ้นงานด้วย เนื่องจากปฏิกริยาที่เกิดขึ้นนี้พื้นที่ผิวก็เป็นปัจจัยสำคัญในการกำหนดอัตราการเกิดปฏิกริยาด้วยเช่นกัน

4.5 เปรียบเทียบผลของน้ำหนักชิ้นงานที่ลดลง กับปริมาณเหล็กหลังการกัฒมิว

จากที่ได้กล่าวมาในหัวข้อ 4.1 - 4.4 นั้น น้ำหนักของชิ้นงานที่ลดลง กับปริมาณเหล็กในสารละลายหลังการกัฒมิวนั้น มีลักษณะการเปลี่ยนแปลงที่ใกล้เคียงกัน ดังนั้นจึงนำปริมาณเหล็กที่ตรวจวัดได้ในหน่วย ppm มาแปลงให้เป็นน้ำหนักของเหล็กในสารละลายหลังการกัฒมิว ซึ่งวิธีการคำนวณได้จากภาคผนวก ง สมการ (1ง) ผลการตรวจจากวิธี ICP-AES นั้นผลที่วิเคราะห์ได้คือน้ำหนักของเหล็กในสารละลาย ในความเป็นจริงสิ่งที่ละลายออกมาจากชิ้นงานหรือสเกลนั้นเป็นเหล็กออกไซด์ (เฮมาไตต์, แมกนีไตต์, วูสไตต์) ผสมกัน น้ำหนักของเหล็กที่คำนวณได้จากผลตรวจด้วยวิธี ICP-AES นั้นจึงไม่เท่ากับน้ำหนักของชิ้นงานที่ลดลง หากเราจะพิจารณาผลการเปลี่ยนแปลงทั้งสองแบบเปรียบเทียบกันแล้ว จำเป็นต้องแปลงน้ำหนักของเหล็กที่ละลายลงไป ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกให้เป็นน้ำหนักของเหล็กออกไซด์ก่อน ในการศึกษาวิจัยนี้ไม่ได้ศึกษาโครงสร้างสเกลอย่างละเอียด ทำให้ทราบเพียงชนิดของออกไซด์ในสเกล ไม่สามารถบอกสัดส่วนของออกไซด์ชนิดต่างๆสเกลได้อย่างละเอียด การแปลงน้ำหนักเหล็กให้กลายเป็นเหล็กออกไซด์จึงตั้งสมมติฐานว่าเหล็กออกไซด์ในสเกลนั้นเป็นแมกนีไตต์หรือ Fe_3O_4 ทั้งหมด เพราะผลการวิเคราะห์โครงสร้างสเกลด้วยเครื่อง XRD นั้น จะเห็น peak ของแมกนีไตต์ได้ชัดเจนที่สุด แล้วนำน้ำหนักที่คำนวณได้หารด้วยพื้นที่ผิวของชิ้นงานที่สัมผัสกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริก แสดงในตารางที่ 4.9

การแปลงน้ำหนักเหล็กในสารละลายหลังการกัฒมิวให้เป็นน้ำหนักของแมกนีไตต์ทำได้ดังนี้

แมกนีไตต์ 1 โมล (Fe_3O_4) ประกอบด้วยเหล็ก 3 อะตอม และออกซิเจน 4 อะตอม ซึ่งเหล็ก 1 อะตอมมีน้ำหนักเท่ากับ 55.85 กรัม ส่วนออกซิเจนหนัก 16 กรัม

น้ำหนักของแมกนีไตต์ 1 โมล

$$\text{weight(g)} = (55.85 \times 3) + (16 \times 4) = 231.55 \quad (4.1)$$

ในแมกนีไตต์ 1 โมลมีเหล็ก (55.85×3) = 167.55 กรัม โดยการเทียบบัญญัติไตรยางค์
จะได้ว่า

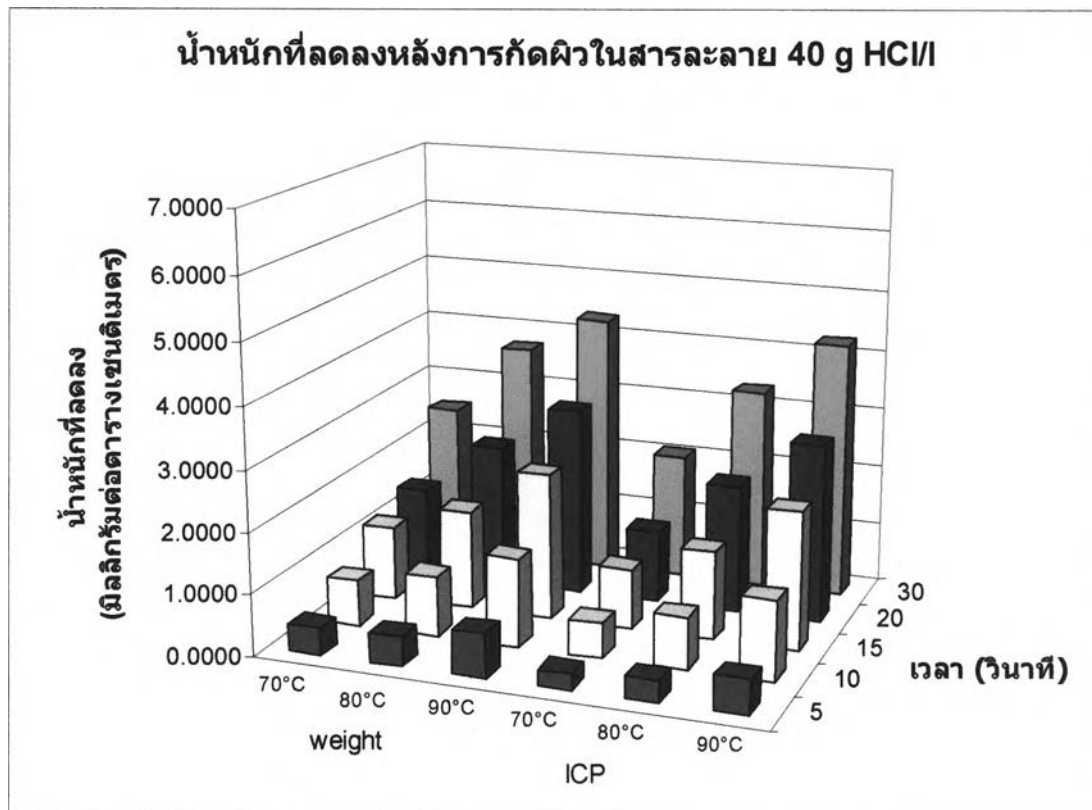
$$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{g}) = \text{Fe}(\text{g}) \times \frac{231.55}{167.55} \quad (4.2)$$

Fe (g) ในสมการ (4.2) หมายถึงน้ำหนักเหล็กที่คำนวณได้จากผลการวิเคราะห์ปริมาณเหล็กใน
สารละลายกรดไฮโดรคลอริกหลังการกัดผิวด้วยวิธี ICP-AES

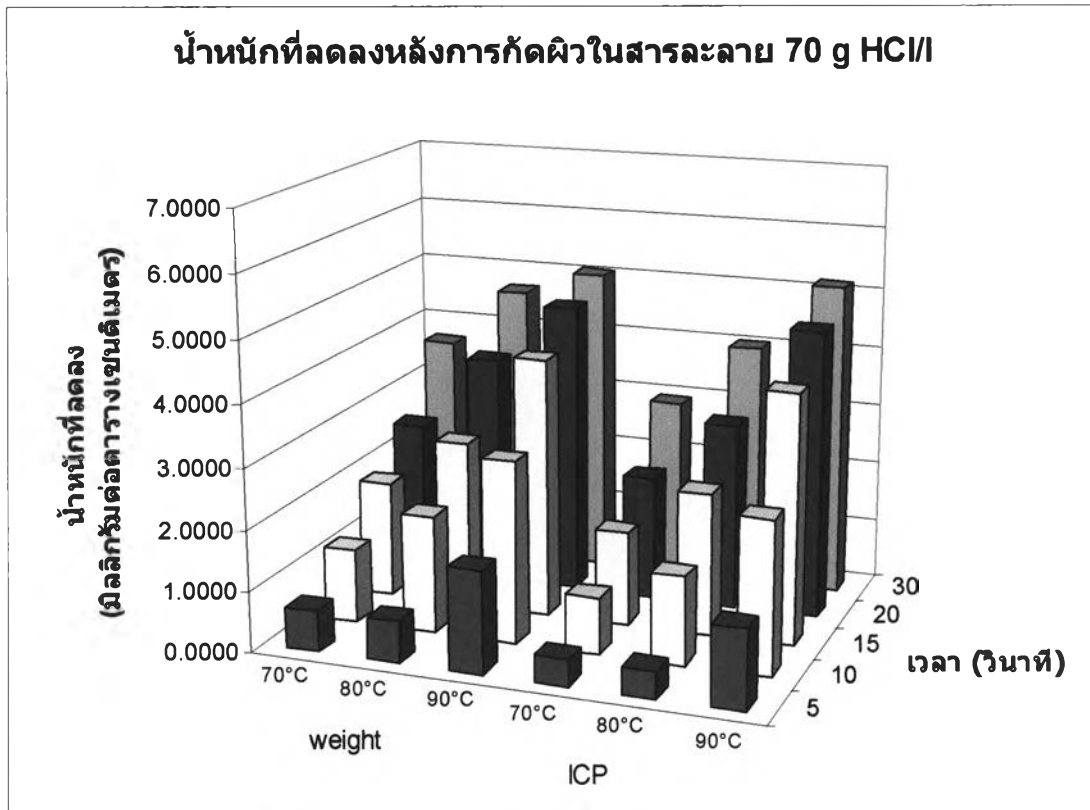
ตารางที่ 4.9 น้ำหนักของเหล็กออกไซด์ในสารละลายหลังการกัดผิว

ความเข้มข้นกรดตั้งต้น	เวลาการกัดผิว (วินาที)	น้ำหนักของเหล็กจากในสารละลาย (mg/cm^2)		
		อุณหภูมิ 70°C	อุณหภูมิ 80°C	อุณหภูมิ 90°C
40 g HCl/l	5	0.2612	0.3508	0.5641
	10	0.5766	0.8481	1.2977
	15	0.9834	1.4446	2.2522
	20	1.1787	2.1150	2.9359
	30	2.0750	3.3221	4.2449
70 g HCl/l	5	0.4244	0.4354	1.2729
	10	0.9274	1.4396	2.4942
	15	1.5350	2.3328	4.0734
	20	2.0521	3.0563	4.7247
	30	2.9512	4.0210	5.1453
100 g HCl/l	5	0.6036	0.9197	1.3195
	10	1.5101	2.4787	3.5380
	15	2.5286	3.7796	4.6524
	20	3.2941	4.2522	4.8211
	30	4.2305	4.6372	5.2817
130 g HCl/l	5	0.7781	1.0990	1.8708
	10	1.8005	3.1865	4.5815
	15	3.1259	4.4481	5.1041
	20	4.0324	4.6373	5.6605
	30	4.7006	5.0176	6.2152

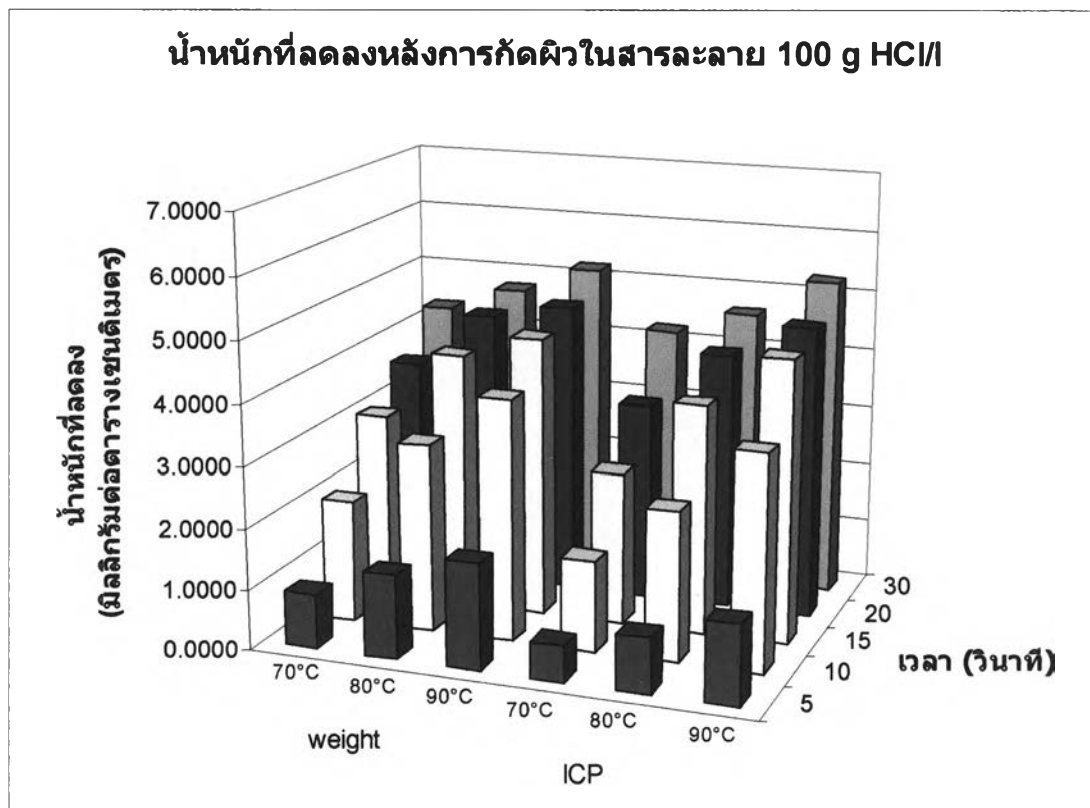
เมื่อนำผลไปเปรียบเทียบกับตารางที่ 4.1, 4.3, 4.5 และ 4.7 น้ำหนักเหล็กที่คำนวณมานั้น มีค่าใกล้เคียงกับน้ำหนักของชิ้นงานที่ลดลง (ภาพที่ 4.23 (ก) - (ง)) ความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้น เป็นเพราะงานวิจัยนี้ไม่ได้ศึกษาอัตราส่วนของออกไซด์ชนิดต่างๆในโครงสร้างสเกล และสเกลบนผิวชิ้นงานไม่ได้ประกอบด้วยแมกนีไตต์เพียงอย่างเดียว ในความเป็นจริงปฏิกิริยาการกัดผิวนี้เป็นปฏิกิริยาร่วมกันระหว่างออกไซด์ทั้งสามชนิดดังที่ได้กล่าวถึง รวมทั้งปฏิกิริยาระหว่างเนื้อเหล็กกับสารละลายกรดด้วย หากนำอัตราส่วนของออกไซด์มาใช้ในการหาน้ำหนักก็น่าจะให้ผลการคำนวณที่แม่นยำมากขึ้น และการคำนวณน้ำหนักต่อหน่วยพื้นที่จะนำพื้นที่ผิวเฉลี่ยของชิ้นงานมาคำนวณ ซึ่งการละลายของสเกลนั้นไม่ได้เกิดแบบ layer by layer ดังนั้นถ้าคิดจากพื้นที่ทั้งหมดจะทำให้ได้น้ำหนักที่ลดลงน้อยกว่าความเป็นจริง



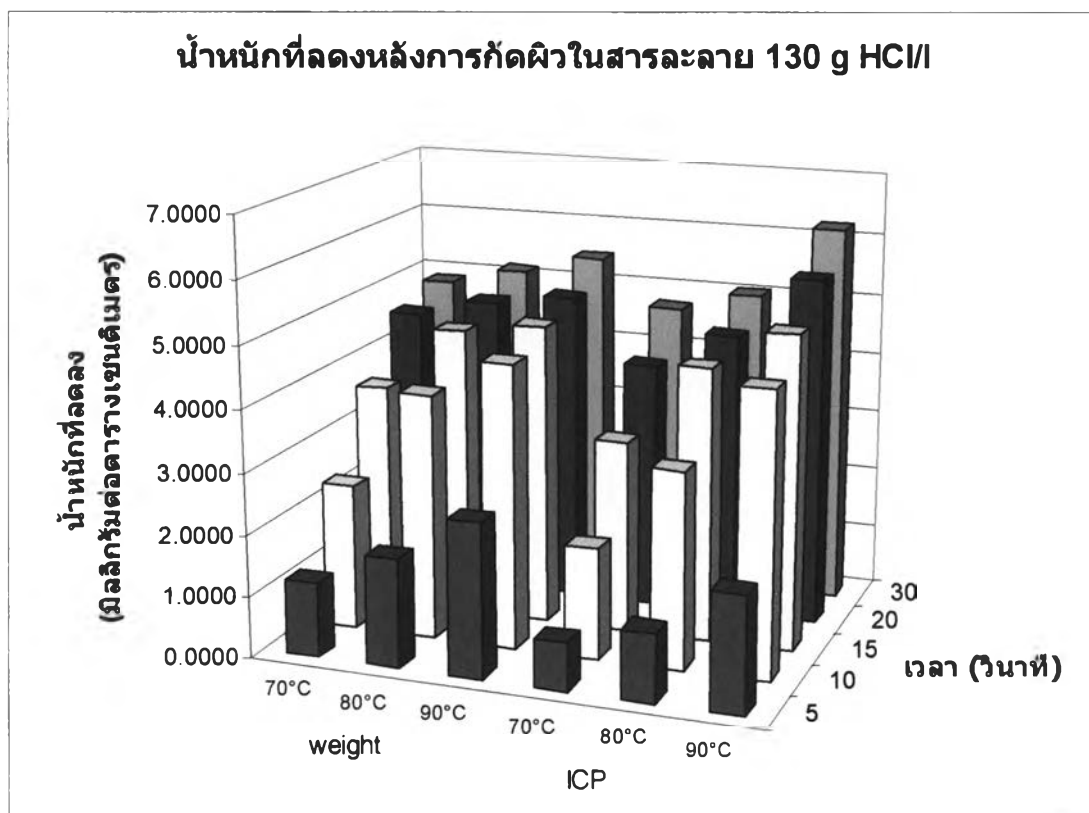
(ก) สารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 40 g HCl/l



(ข) สารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 70 g HCl/I



(ค) สารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 100 g HCl/I



(ง) สารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 130 g HCl/I

ภาพที่ 4.23 เปรียบเทียบผลน้ำหนักของชิ้นงานที่ลดลง กับน้ำหนักที่คำนวณได้

สภาวะการทดลองการกัดผิวในสารละลายกรดที่มีความเข้มข้นต่ำ และอุณหภูมิต่ำนั้น ผลการคำนวณน้ำหนักจากการตรวจวัดปริมาณเหล็กด้วยวิธี ICP-AES นั้นจะมีค่าน้อยกว่าน้ำหนักที่ลดลงจริงของชิ้นงาน เนื่องจากมีสเกลบางส่วนซึ่งหลุดออกจากชิ้นงานหลังการกัดผิวละลายไม่หมด ยังเห็นสเกลเป็นเกล็ดเล็กๆอยู่ที่ก้นบีกเกอร์ ในการศึกษาวิจัยนี้ต้องการหาอัตราการละลายออกของสเกล ณ เวลาหลังการกัดผิวจริง จึงไม่ได้รอให้สเกลเหล่านั้นละลายจนหมด

ส่วนสภาวะที่ความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกสูง และอุณหภูมิสูง น้ำหนักที่ได้จากการคำนวณจะมากกว่าน้ำหนักของชิ้นงานที่ลดลงจริง เป็นผลมาจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เร็วขึ้นทำให้สเกลละลายได้เร็วขึ้น ประกอบกับสเกลหลุดออกจากชิ้นงานเป็นจำนวนมาก จึงทำให้มีเนื้อเหล็กสัมผัสกับสารละลายกรดมากขึ้น การคำนวณโดยคิดว่าเหล็กในสารละลายมาจากแมกนีไตต์เพียงชนิดเดียวจึงทำให้ค่าน้ำหนักที่ได้มากกว่าความเป็นจริง

4.6 ผลการกัดผิวของชิ้นงานบริเวณกึ่งกลาง และ 1/4 ของความกว้างของเหล็กแผ่น

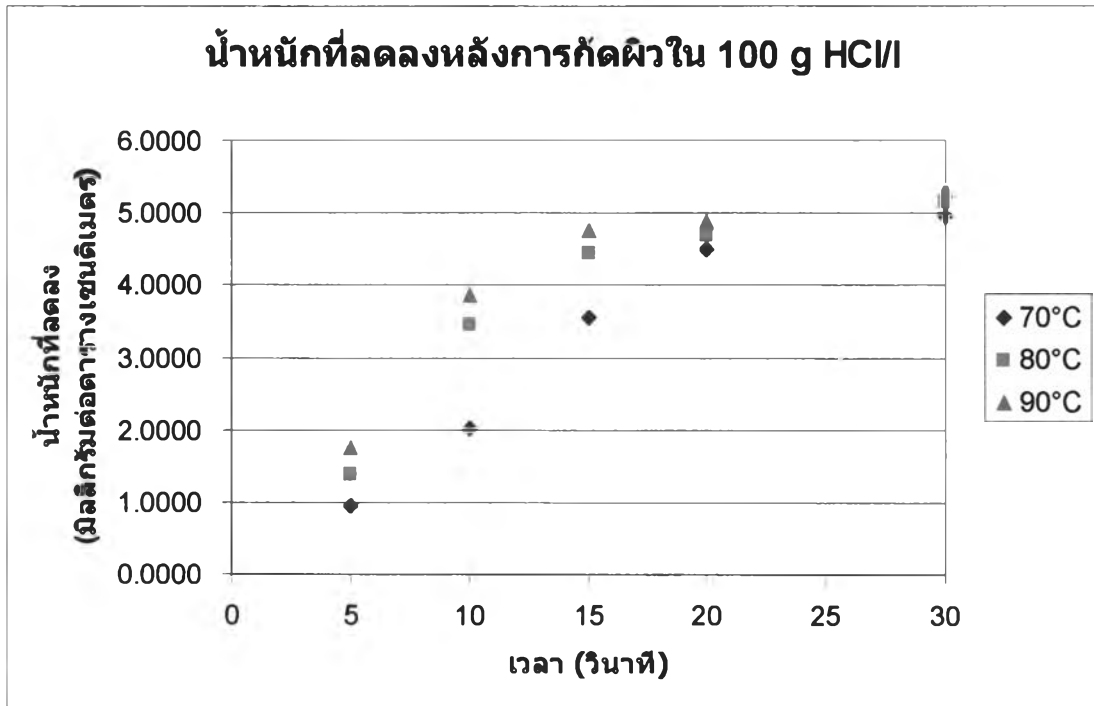
ในที่นี้จะเปรียบเทียบการกัดผิวของชิ้นงานบริเวณกึ่งกลาง (center) และ 1/4 ของความกว้างของเหล็กแผ่น (quarter width) กับผลการกัดผิวของชิ้นงานบริเวณขอบแผ่น (edge) จากการศึกษางานวิจัยอื่นๆ และตรวจสอบโครงสร้างของสเกล พบว่าบริเวณกึ่งกลาง และ 1/4 ของความกว้างเหล็กแผ่น สเกลจะมีองค์ประกอบของออกไซด์ที่ต่างจากบริเวณขอบแผ่น คือ ไม่มีเฮมาไตต์ รวมทั้งความหนาของชั้นสเกลก็น้อยกว่า จึงเลือกสภาวะการกัดผิวโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 100 g HCl/l มาเปรียบเทียบกัน เนื่องจากเป็นความเข้มข้นที่พอเหมาะสำหรับการกัดผิวชิ้นงาน หากใช้ความเข้มข้นน้อยกว่าหรือมากกว่านี้อาจทำให้ไม่เห็นผลชัดเจนนัก เพราะที่ความเข้มข้นต่ำสเกลจะยังหลุดออกไม่หมด และความเข้มข้นที่สูงเกินไปอาจจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วจนไม่สามารถระบุช่วงเวลาที่สเกลหลุดออกจนหมดได้

4.6.1 การกัดผิวชิ้นงานบริเวณกึ่งกลางของเหล็กแผ่น (center)

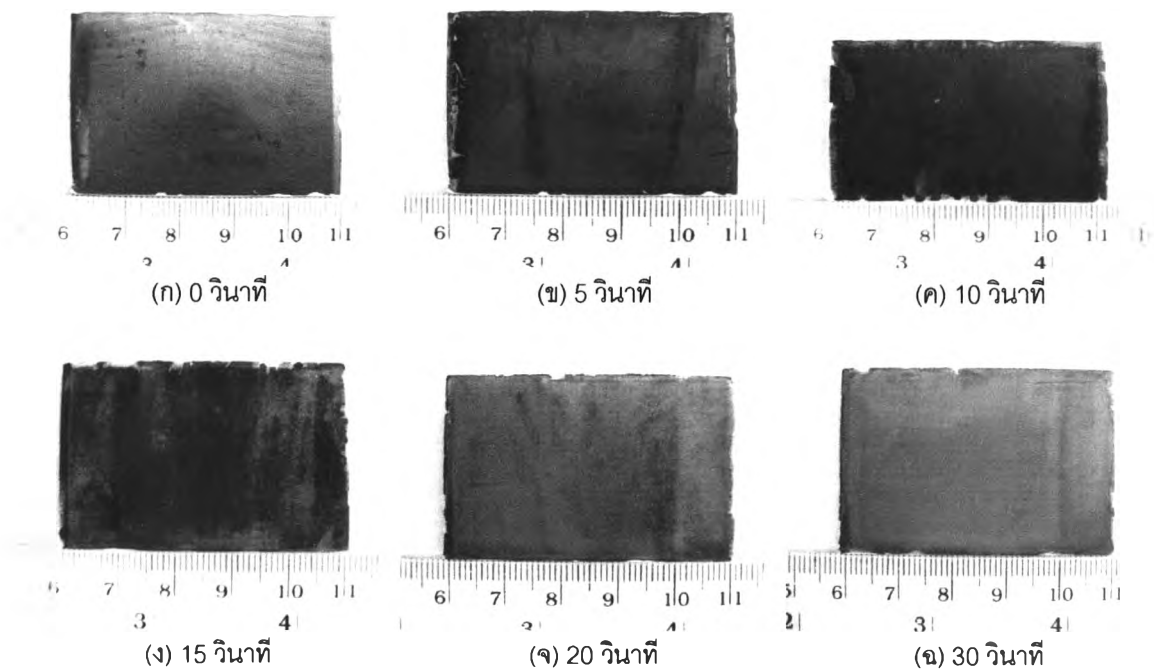
ลักษณะการลดลงของน้ำหนักชิ้นงานจะเหมือนกับกรณีการกัดผิวชิ้นงานบริเวณขอบแผ่น ช่วง 15 วินาทีแรกน้ำหนักจะลดลงอย่างรวดเร็ว แต่ช่วงเวลา 15 -30 วินาทีน้ำหนักจะค่อยๆลดลง

ตารางที่ 4.10 แสดงน้ำหนักชิ้นงาน center ที่ลดลงหลังการกัดผิวใน 100 g HCl/l

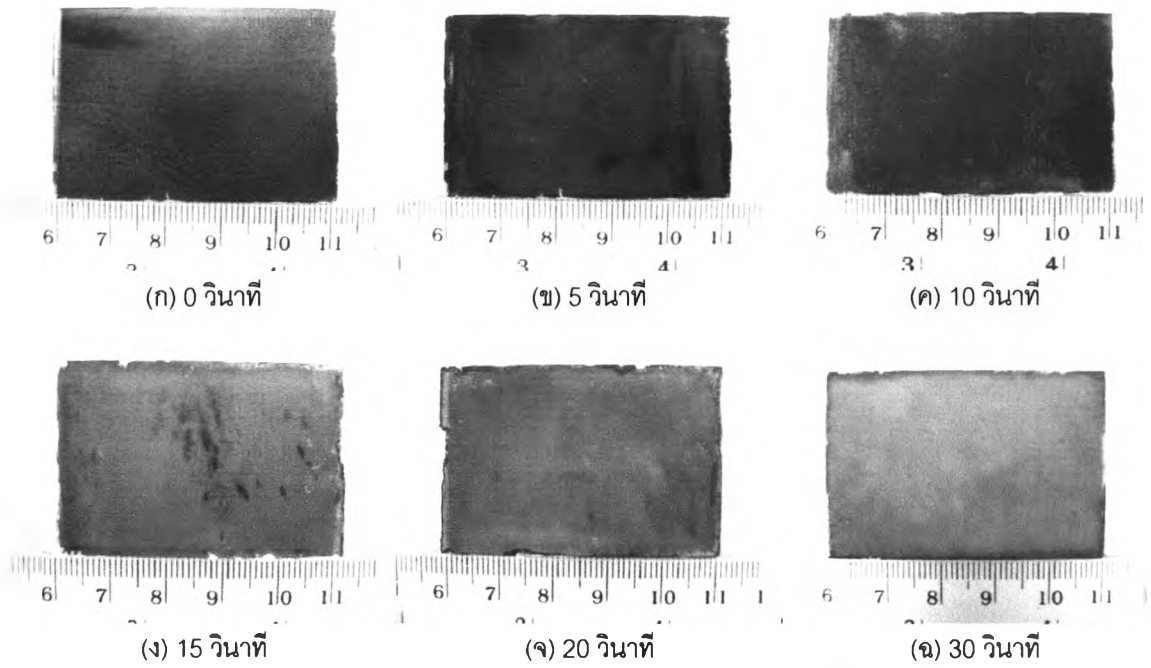
เวลา	น้ำหนักที่ลดลงหลังจากกัดผิวชิ้นงานใน 100 g HCl/l (mg/cm^2)		
	อุณหภูมิ 70°C	อุณหภูมิ 80°C	อุณหภูมิ 90°C
5 วินาที	0.9550	1.3738	1.7398
10 วินาที	2.0141	3.4536	3.8516
15 วินาที	3.5520	4.4338	4.7652
20 วินาที	4.4967	4.6986	4.8842
30 วินาที	4.9612	5.1515	5.3120



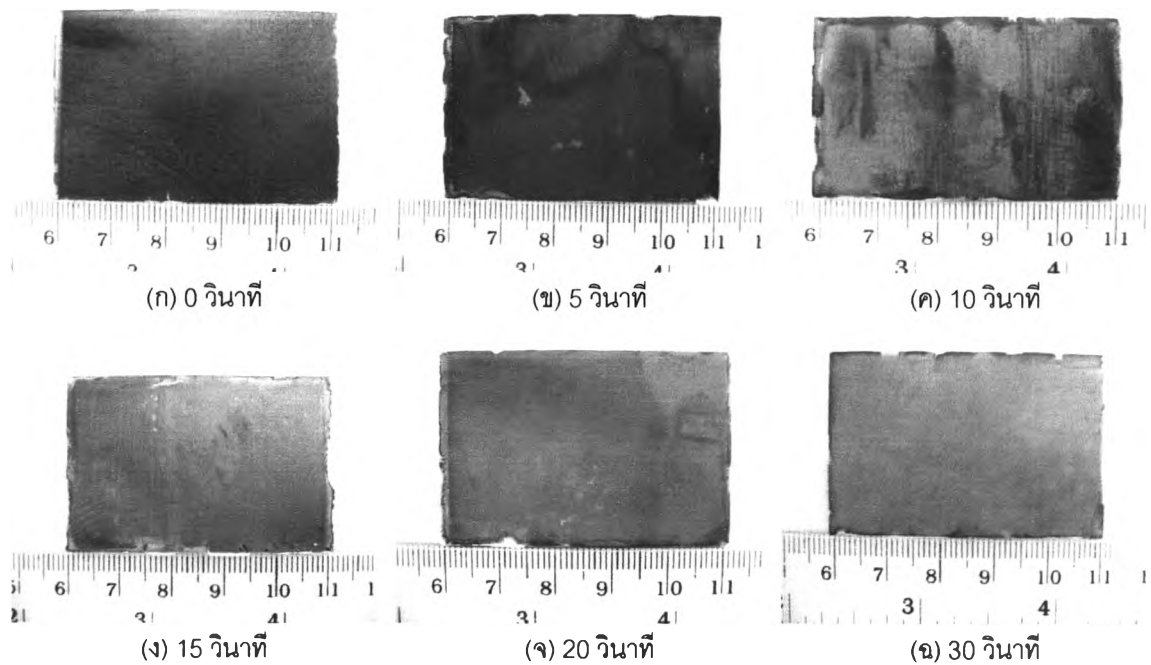
ภาพที่ 4.24 น้ำหนักของชิ้นงานบริเวณกึ่งกลางแผ่นที่ลดลงหลังการกัดผิว



ภาพที่ 4.25 ผิวด้านบนชิ้นงาน center หลังกัดผิวที่อุณหภูมิ 70°C



ภาพที่ 4.26 ผิวด้านบนชิ้นงาน center หลังกักผิวที่อุณหภูมิ 80°C



ภาพที่ 4.27 ผิวด้านบนชิ้นงาน center หลังกักผิวที่อุณหภูมิ 90°C

การเปลี่ยนแปลงบนผิวชิ้นงานที่อุณหภูมิ 70°C (ภาพที่ 4.25) ชิ้นงานเริ่มแรกจะไม่มีสเกลสีน้ำตาลแดงให้เห็นเหมือนกรณีของชิ้นงานจากขอบแผ่น ที่ผิวของชิ้นงานจะมีฟองก๊าซเกิดขึ้น

อย่างรวดเร็ว และมีปริมาณมาก ผิวน้ำจะเปลี่ยนเป็นสีดำเข้ม และบริเวณขอบของชิ้นงาน สเกลจะหลุดออกจนกระทั่งเห็นเนื้อเหล็กได้ เมื่อเพิ่มเวลาการกัดผิวมากขึ้นสเกลจะหลุดออกไปเพิ่มขึ้น จึงเห็นสัดส่วนของเนื้อเหล็กเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ หลังกัดผิวไปได้ 20 วินาทีสเกลจะหลุดออกไปจนเกือบหมด เหลือเพียงบางส่วนกระจายตัวอยู่ทั่วชิ้นงาน และเมื่อกัดผิวไป 30 วินาทีชิ้นงานจะเหลือสเกลอีกเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ซึ่งในทางอุตสาหกรรมถือว่าสเกลหลุดออกจากชิ้นงานจนหมด

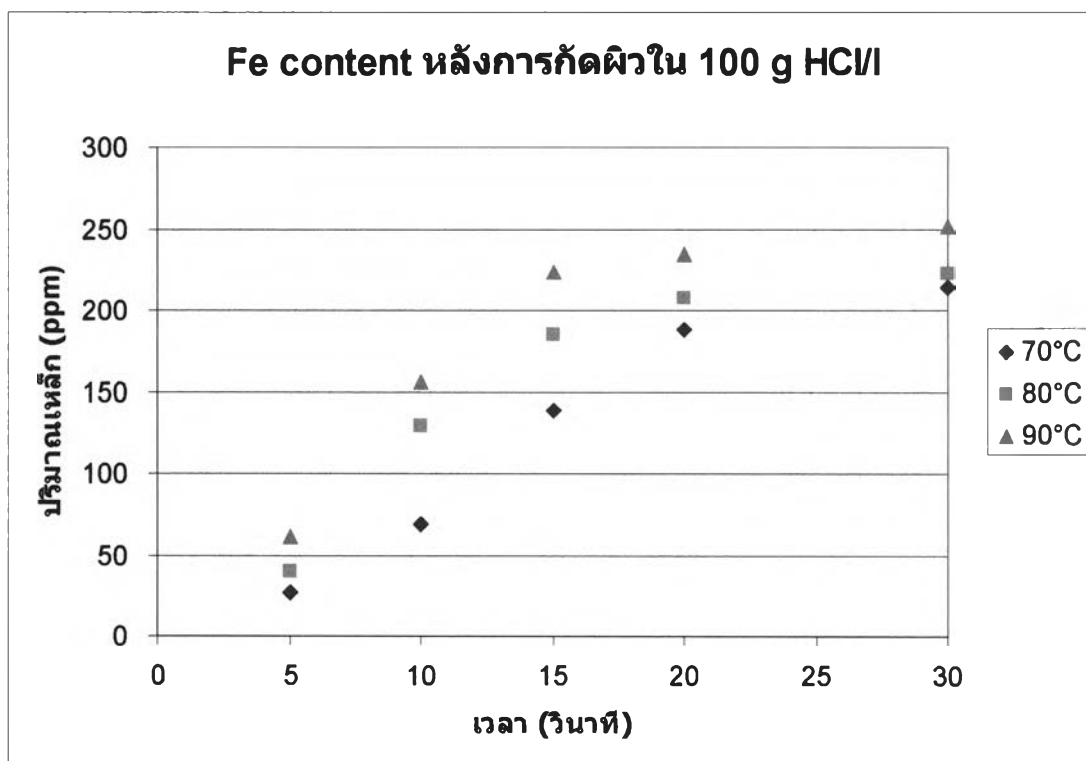
การกัดผิวที่อุณหภูมิ 80°C (ภาพที่ 4.26) เมื่อชิ้นงานสัมผัสกับสารละลายกรด เกิดก๊าซขึ้นที่ผิวน้ำเป็นจำนวนมาก ผิวน้ำจะเปลี่ยนเป็นสีดำ และสเกลจะหลุดออกอย่างรวดเร็ว หลังกัดผิวได้ 20 วินาที สเกลจะหลุดออกไปจากชิ้นงานจนหมด ชิ้นงานจะมีลักษณะผิวที่สวยงาม คือมีแต่สีเทาของเนื้อเหล็กเท่านั้น และเมื่อเพิ่มเวลาการกัดผิวเป็น 30 วินาที จะไม่เห็นความแตกต่างจากเดิมมากนัก แสดงว่าน้ำหนักรีดลงเป็นน้ำหนักของเนื้อเหล็กที่ทำปฏิกิริยากับสารละลายกรดไฮโดรคลอริก

สำหรับอุณหภูมิ 90°C (ภาพที่ 4.27) เมื่อกัดผิวไปได้ 10 วินาทีสเกลหลุดออกไปจนเห็นเนื้อเหล็กเป็นบริเวณกว้างประมาณ 50% และเพิ่มเวลาการกัดผิวเป็น 15 วินาที สเกลก็หลุดออกไปจากชิ้นงานจนหมด

การเปลี่ยนแปลงของปริมาณเหล็กในสารละลายหลังการกัดผิว ก็มีลักษณะสอดคล้องกับน้ำหนักของชิ้นงานที่ลดลง คือ ช่วง 15 วินาทีแรกปริมาณเหล็กในสารละลายจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว และเมื่อเวลาผ่านไปปริมาณเหล็กจะค่อยๆ เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.11 แสดงปริมาณเหล็กหลังการกัดผิวของชิ้นงานบริเวณกึ่งกลางแผ่น

เวลา	ปริมาณเหล็กหลังจากกัดผิวชิ้นงานใน 100 g HCl/l (ppm)		
	อุณหภูมิ 70°C	อุณหภูมิ 80°C	อุณหภูมิ 90°C
5 วินาที	27	40	61
10 วินาที	69	129	156
15 วินาที	138	184	223
20 วินาที	188	207	224
30 วินาที	214	222	251



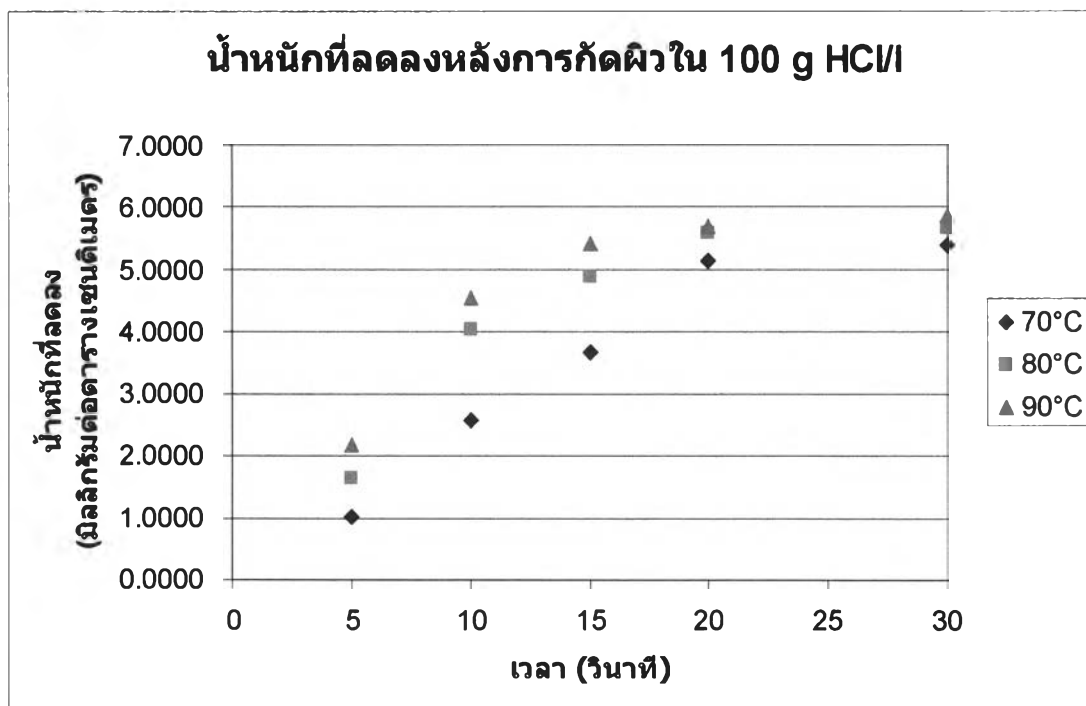
ภาพที่ 4.28 Fe content หลังการกัดผิวชิ้นงานบริเวณกึ่งกลางแผ่น

4.6.2 การกัดผิวชิ้นงานบริเวณ 1/4 ของความกว้างแผ่น (quarter width)

ลักษณะการลดลงของน้ำหนักชิ้นงานจะเหมือนกับกรณีการกัดผิวชิ้นงานบริเวณขอบแผ่น และกึ่งกลางแผ่น คือน้ำหนักจะเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วในช่วง 15 วินาทีแรก หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มเวลาการกัดผิวขึ้นน้ำหนักจะค่อยๆลดลง

ตารางที่ 4.12 แสดงน้ำหนักชิ้นงาน quarter width ที่ลดลงหลังการกัดผิวใน 100 g HCl/I

เวลา	น้ำหนักที่ลดลงหลังจากกัดผิวชิ้นงานใน 100 g HCl/I (mg/cm ²)		
	อุณหภูมิ 70°C	อุณหภูมิ 80°C	อุณหภูมิ 90°C
5 วินาที	1.0102	1.6578	2.1891
10 วินาที	2.5667	4.0236	4.5210
15 วินาที	3.6661	4.8849	5.4020
20 วินาที	5.1301	5.5846	5.6933
30 วินาที	5.3802	5.6632	5.8552

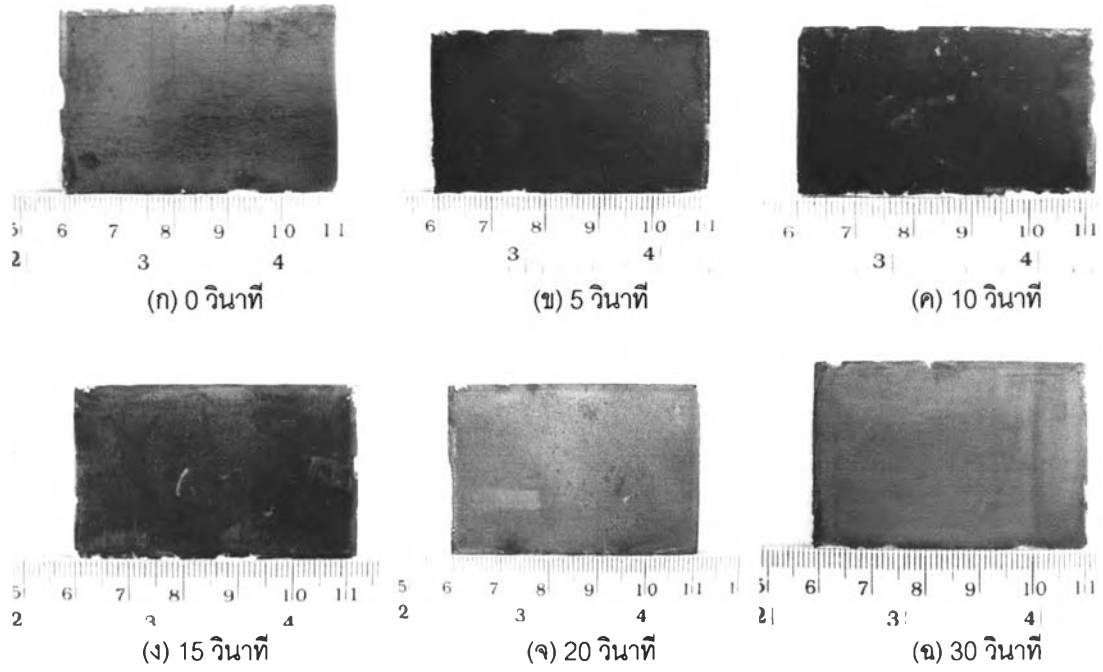


ภาพที่ 4.29 น้ำหนักของชิ้นงานบริเวณ 1/4 ของความกว้างเหล็กแผ่นที่ลดลงหลังการกัดผิว

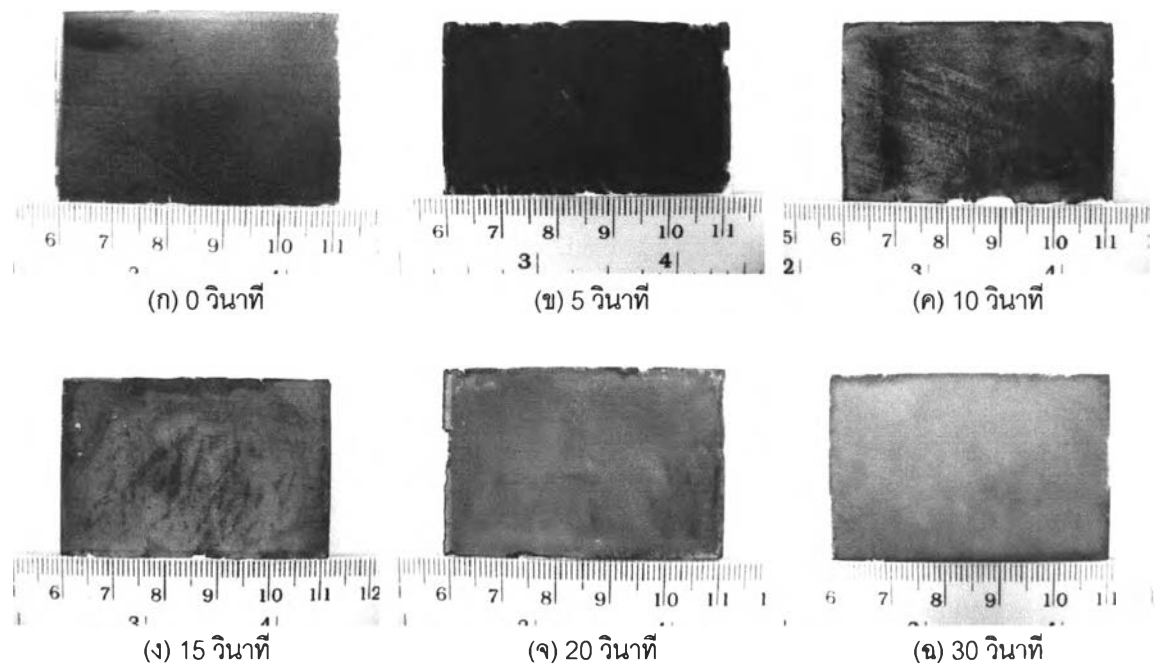
การเปลี่ยนแปลงบนผิวชิ้นงานจะใกล้เคียงกับการเปลี่ยนแปลงบนผิวชิ้นงานบริเวณกึ่งกลางแผ่น หลังการกัดผิวที่อุณหภูมิ 70°C ผิวชิ้นงานจะเปลี่ยนเป็นสีดำเข้ม และมีฟองก๊าซเกิดที่ผิวของชิ้นงานเป็นจำนวนมาก หลังจากกัดผิวได้ 15 วินาทีสเกลจะหลุดออกจนเห็นเนื้อเหล็กกระจายตัวอยู่ทั่วชิ้นงาน เมื่อเพิ่มเวลาการกัดผิวมากขึ้นสเกลจะหลุดออกไปเพิ่มขึ้น จึงเห็นสัดส่วนของเนื้อเหล็กเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ หลังกัดผิวไปได้ 20 วินาทีสเกลจะหลุดออกไปจนเกือบหมด เหลือเพียงบางส่วนกระจายตัวอยู่ทั่วชิ้นงาน และเมื่อกัดผิวไป 30 วินาทีชิ้นงานสเกลหลุดออกจากชิ้นงานจนหมด

การกัดผิวที่อุณหภูมิ 80°C เมื่อชิ้นงานสัมผัสกับสารละลายกรด สเกลจะหลุดออกอย่างรวดเร็ว หลังกัดผิวได้ 10 วินาที จะเห็นเนื้อเหล็กเป็นบริเวณกว้างผ่านไป 15 วินาที ด้วยการคาดคะเนทางสายตาพบว่าอัตราส่วนระหว่างสเกลกับเนื้อเหล็กเป็น 30:70 เมื่อเพิ่มเวลาการกัดผิวเป็น 20 วินาทีสเกลจะหลุดออกไปจากชิ้นงานจนหมดทั้งชิ้น

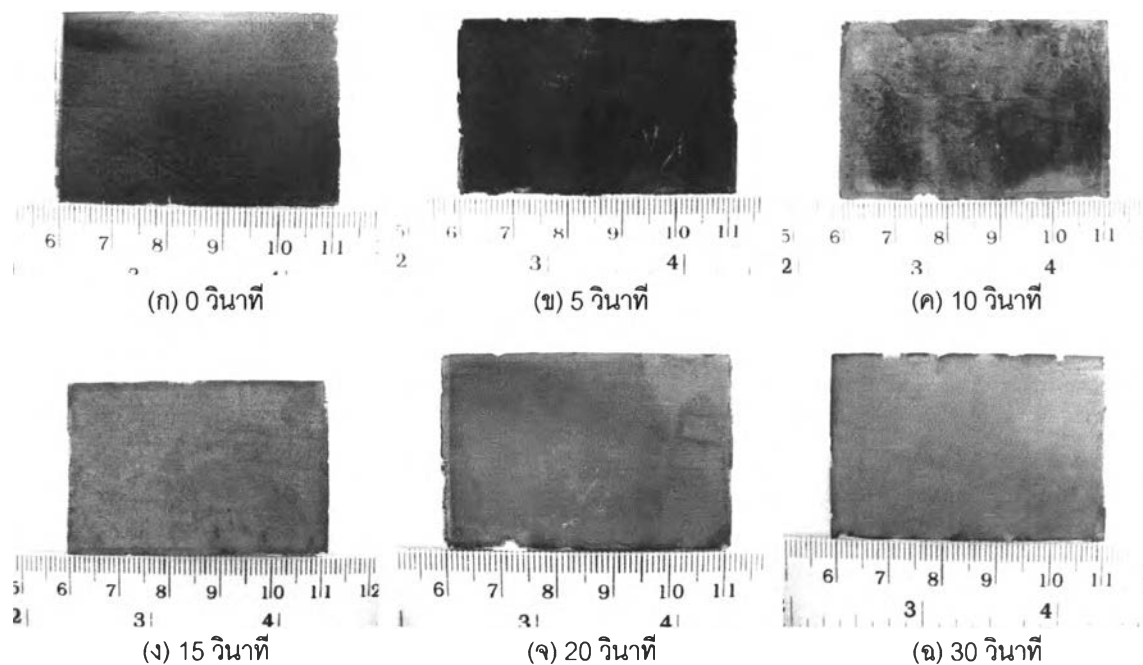
สำหรับอุณหภูมิ 90°C เมื่อกัดผิวไปได้ 10 วินาทีสเกลหลุดออกไปจนเห็นเนื้อเหล็กมากกว่าครึ่งหนึ่งของพื้นที่ผิวชิ้นงาน และเพิ่มเวลาการกัดผิวเป็น 15 วินาที สเกลจะหลุดออกไปจากชิ้นงานจนหมด



ภาพที่ 4.30 ฝิวด้านบนชิ้นงาน quarter width หลังกััดฝิวที่อุณหภูมิ 70°C



ภาพที่ 4.31 ฝิวด้านบนชิ้นงาน quarter width หลังกััดฝิวที่อุณหภูมิ 80°C

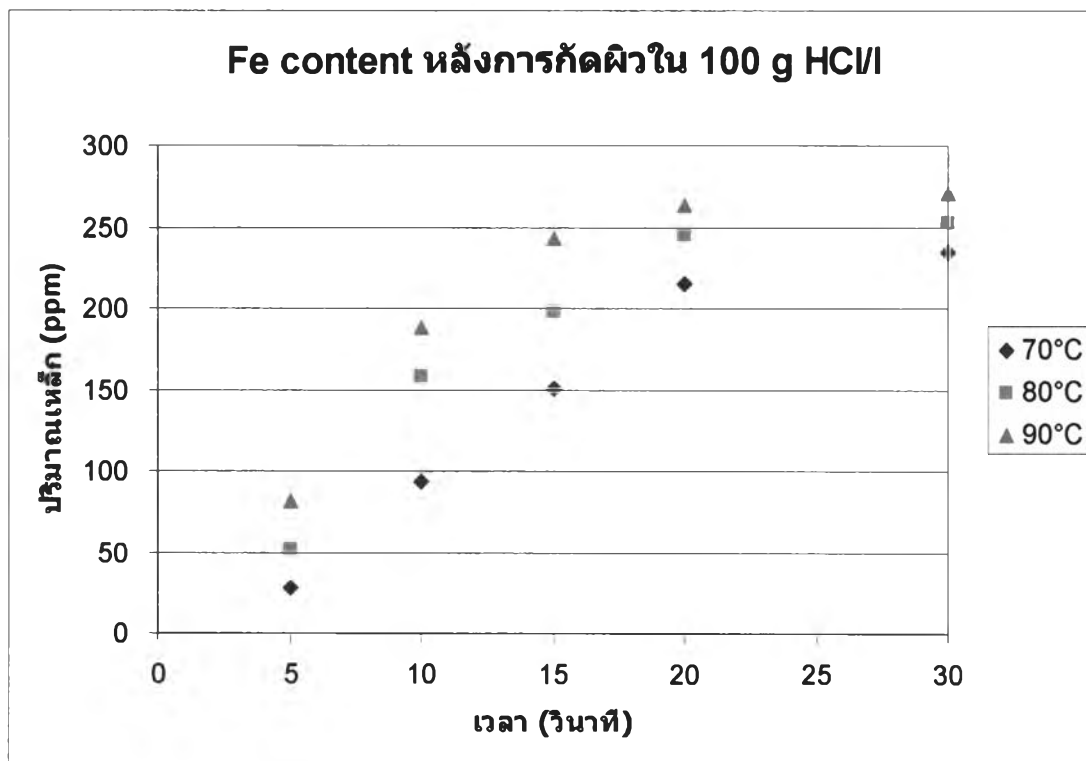


ภาพที่ 4.32 ผิวด้านบนชิ้นงาน quarter width หลังกัดผิวที่อุณหภูมิ 90°C

การเปลี่ยนแปลงของปริมาณเหล็กในสารละลายหลังการกัดผิว ก็มีลักษณะสอดคล้องกับน้ำหนักของชิ้นงานที่ลดลง คือ ช่วง 15 วินาทีแรกปริมาณเหล็กในสารละลายจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว และเมื่อเวลาผ่านไปปริมาณเหล็กจะค่อยๆ เพิ่มขึ้น

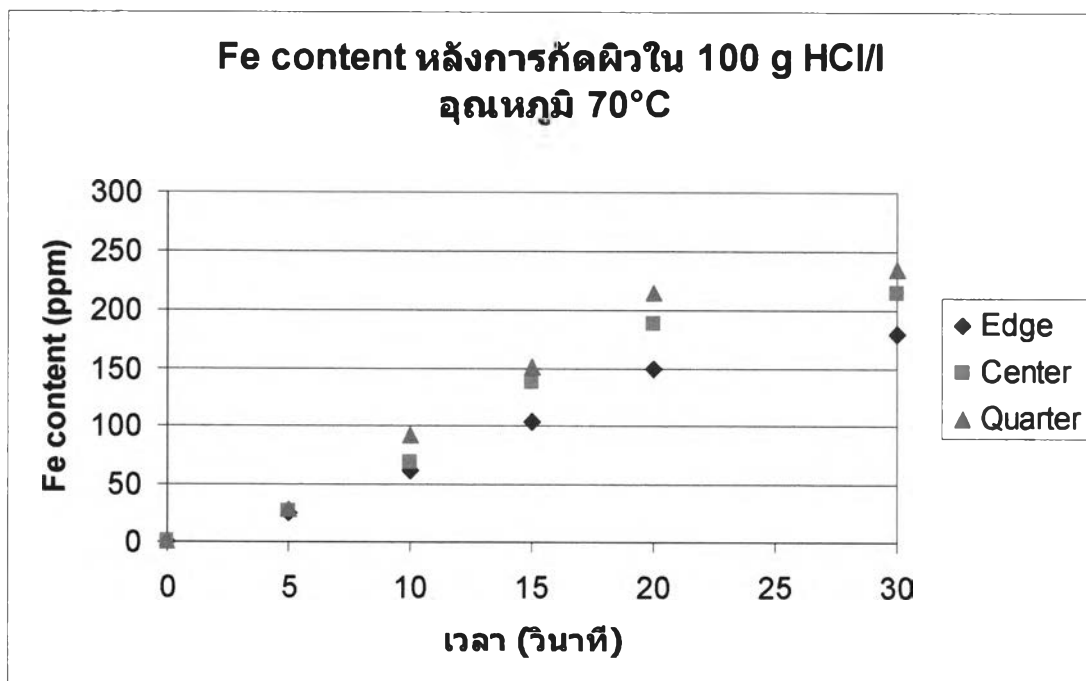
ตารางที่ 4.13 แสดงปริมาณเหล็กหลังการกัดผิวของชิ้นงานบริเวณ 1/4 ของความกว้างเหล็กแผ่น

เวลา	ปริมาณเหล็กหลังจากกัดผิวชิ้นงานใน 100 g HCl/l (ppm)		
	อุณหภูมิ 70°C	อุณหภูมิ 80°C	อุณหภูมิ 90°C
5 วินาที	28	52	81
10 วินาที	93	158	188
15 วินาที	151	197	244
20 วินาที	215	245	263
30 วินาที	234	253	271

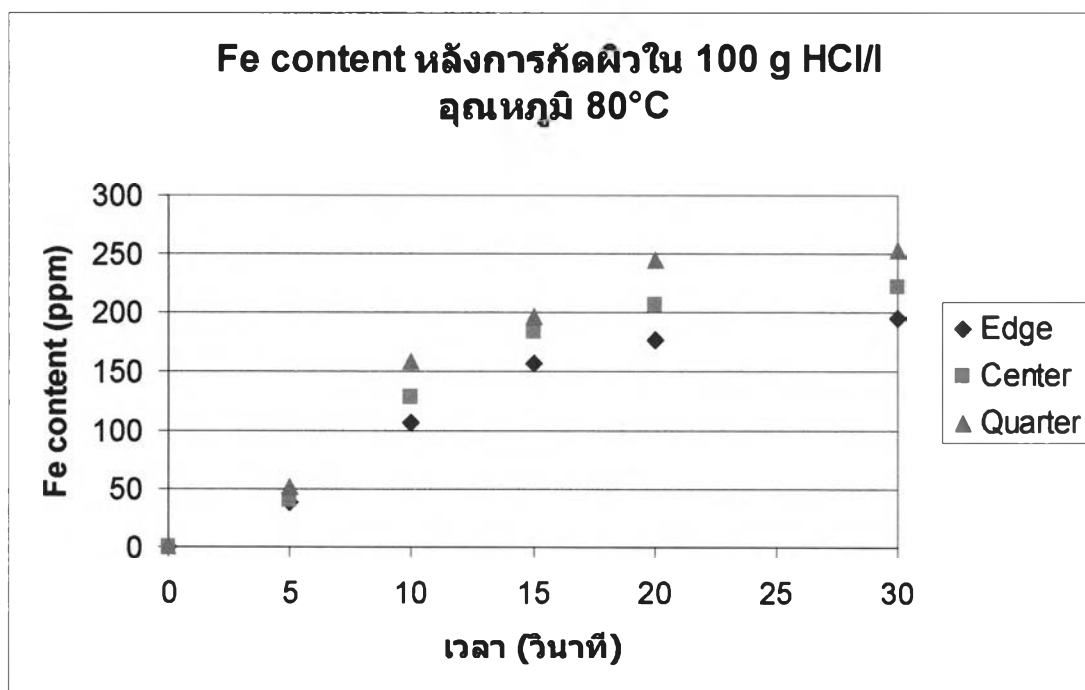


ภาพที่ 4.33 Fe content หลังการกัดผิวชิ้นงานบริเวณ 1/4 ของความกว้างเหล็กแผ่น

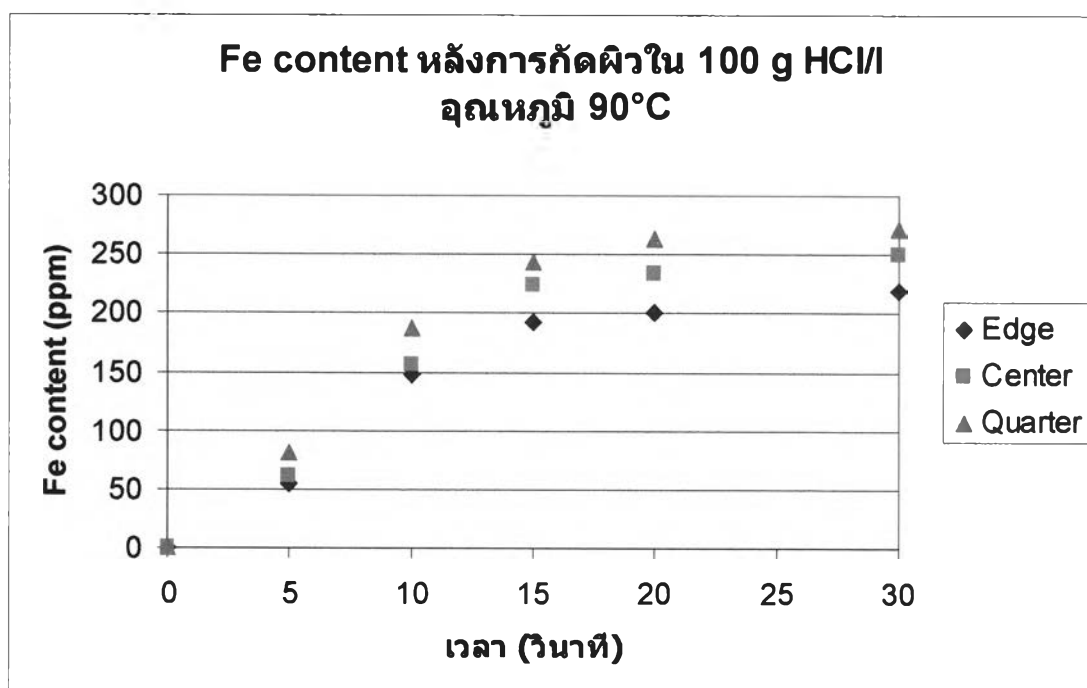
4.6.3 เปรียบเทียบผลการกัดผิวของชิ้นงานตำแหน่งต่างๆของเหล็กแผ่น



ภาพที่ 4.34 เปรียบเทียบผลการกัดผิวตำแหน่งต่างๆบนผิวเหล็กแผ่นที่อุณหภูมิ 70°C



ภาพที่ 4.35 เปรียบเทียบผลการกัดผิวตำแหน่งต่างๆบนผิวเหล็กแผ่นที่อุณหภูมิ 80°C



ภาพที่ 4.36 เปรียบเทียบผลการกัดผิวตำแหน่งต่างๆบนผิวเหล็กแผ่นที่อุณหภูมิ 90°C

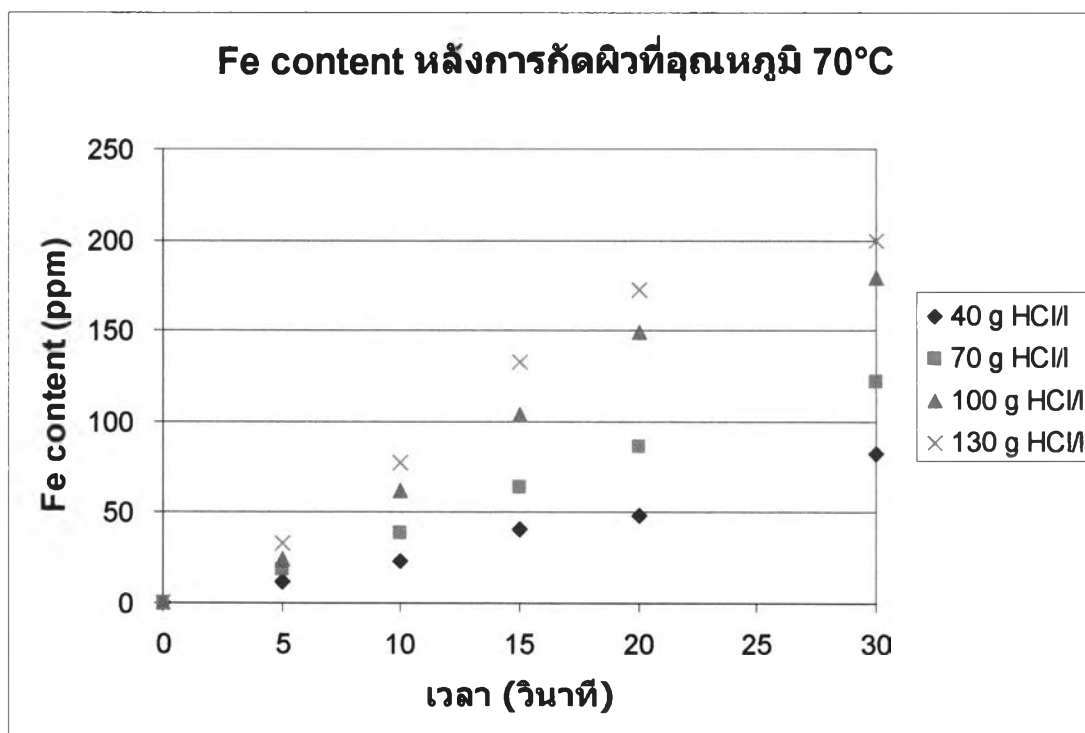
เมื่อนำผลของปริมาณเหล็กในสารละลายหลังการกัดผิวชิ้นงานที่ตำแหน่งทั้ง 3 ส่วนคือ ขอบแผ่น กึ่งกลางและ 1/4 ของความกว้างแผ่น พบว่าทั้ง 3 อุณหภูมิถ้าใช้เวลาในการกัดผิวเท่ากัน

ปริมาณเหล็กที่วัดได้สำหรับตำแหน่ง 1/4 ของความกว้างแผ่นจะมากที่สุด รองลงมาคือตำแหน่งกึ่งกลางแผ่น และขอบแผ่นจะมีปริมาณเหล็กน้อยที่สุด แสดงว่าชิ้นงานบริเวณ 1/4 ของความกว้างแผ่นนั้นสเกลหลุดออกได้เร็ว และสเกลที่หลุดออกมานั้นละลายได้มากกว่า หรือเกิดปฏิกิริยาได้เร็วที่สุด จากการตรวจสอบโครงสร้างสเกลในบทที่ 3 นั้นพบว่าโครงสร้างสเกลบริเวณนี้เหมือนกับบริเวณกึ่งกลางแผ่น คือไม่มีเฮมาไตต์ แต่การเย็นตัวของมวลเหล็กแผ่นหลังการรีดร้อนนั้นไม่สม่ำเสมอ ทำให้ความหนาของสเกลไม่สม่ำเสมอตลอดทั้งเหล็กแผ่นด้วย บริเวณขอบแผ่นเป็นส่วนที่เย็นตัวเร็วที่สุด แต่บริเวณนี้มีออกซิเจนมากทำให้เกิดเฮมาไตต์ขึ้น ซึ่งเฮมาไตต์น่าจะละลายได้ช้าเมื่อเทียบกับออกไซด์ชนิดอื่น และสเกลมีความหนามากทำให้กัดผิวได้ยาก จึงเกิดปฏิกิริยาได้ช้าตรงตามงานวิจัยต่างๆที่ได้ศึกษามา ตำแหน่งกึ่งกลางแผ่น และ 1/4 ของความกว้างแผ่นเป็นส่วนที่มีออกซิเจนน้อย เพราะอยู่บริเวณด้านในของมวลเหล็กแผ่น ทำให้ไม่เกิดออกไซด์ชนิดเฮมาไตต์ แต่บริเวณกึ่งกลางแผ่นจะมีการเย็นตัวช้า ทำให้มีความหนาของชั้นสเกลมากกว่าบริเวณ 1/4 ของความกว้างแผ่น ส่วน quarter width นี้จึงเกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่าดังนั้นผลจากชนิดของออกไซด์และความหนาจึงเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อการกัดผิวชิ้นงาน

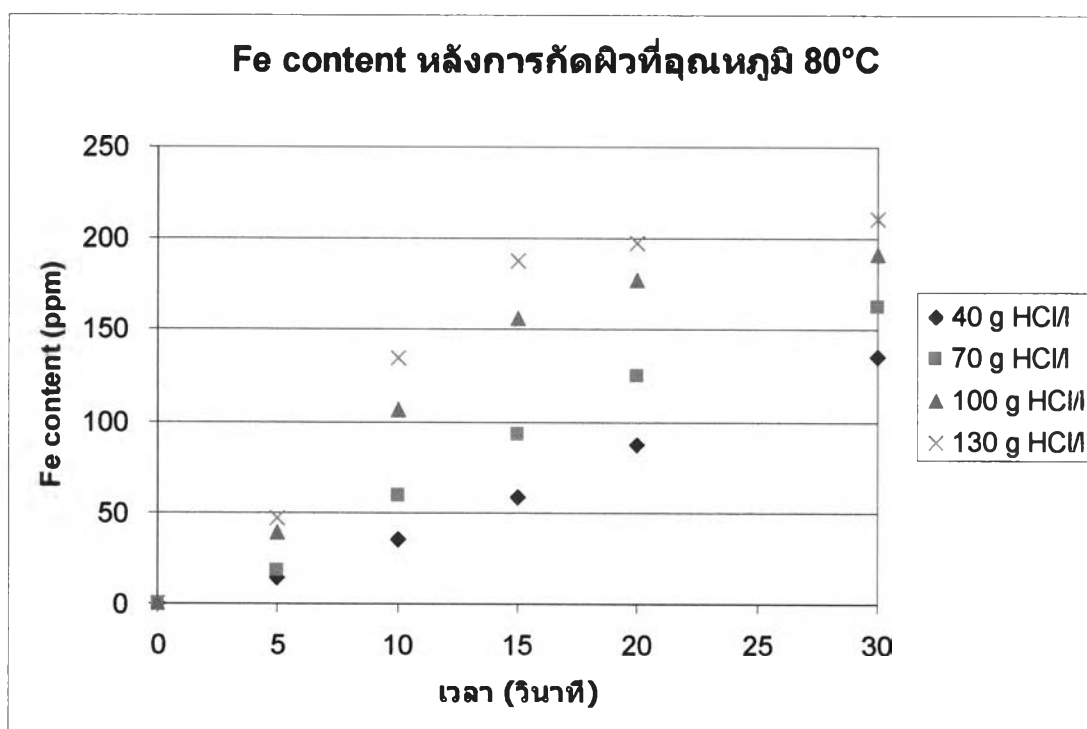
4.7 ผลของความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก

ในที่นี้จะนำผลของปริมาณเหล็กหลังการกัดผิวของชิ้นงานที่นำมาจากบริเวณขอบแผ่น (edge) ทั้ง 3 อุณหภูมิมาเปรียบเทียบกัน เนื่องจากผลของน้ำหนัก และปริมาณเหล็กมีลักษณะเหมือนกัน แต่ผลของปริมาณเหล็กสามารถนำไปหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายกว่า และมีความน่าเชื่อถือมากกว่าน้ำหนักของชิ้นงานที่เปลี่ยนแปลงไป เพราะหลังจากการกัดผิวชิ้นงานแล้ว จะมีสเกลบางส่วนที่หลุดออกจากชิ้นงานในขั้นตอนการทำความสะอาดก่อนการชั่งน้ำหนัก และการเก็บตัวอย่างสารละลายทันทีหลังการกัดผิวเสร็จ จะทำให้ได้ปริมาณเหล็กในสารละลายจริงๆ

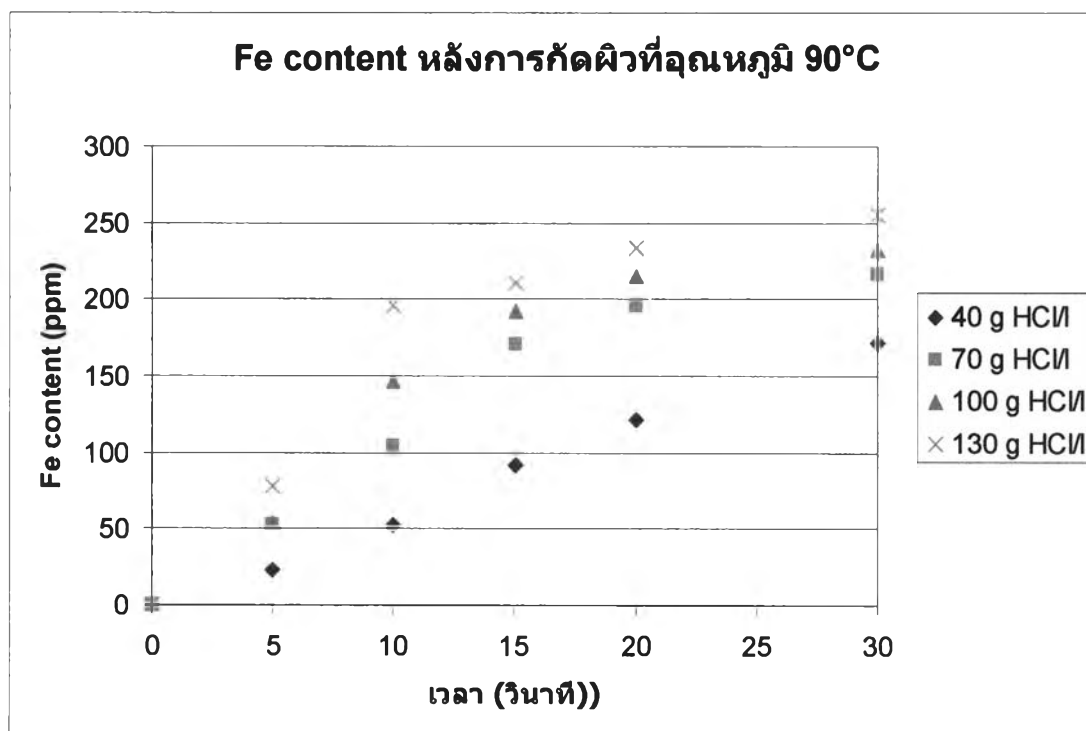
จากภาพที่ 4.37 - 4.39 แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกมีผลต่อการกัดผิวชิ้นงาน ปริมาณเหล็กในสารละลายจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเพิ่มขึ้น สำหรับอุณหภูมิ 70°C ปริมาณเหล็กจะค่อยๆเพิ่มขึ้นเมื่อใช้เวลานานในการกัดผิวนานขึ้น ที่อุณหภูมิ 80 °C ปริมาณเหล็กจะค่อยๆเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของสารละลายกรดน้อยคือ 40 และ 70 g HCl/l แต่เมื่อความเข้มข้นของสารละลายกรดเป็น 100 และ 130 g HCl/l ช่วง 15 วินาทีแรกของการกัดผิวปริมาณเหล็กจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว และจะค่อยๆเพิ่มขึ้นเมื่อใช้เวลากัดผิวนานขึ้น ส่วนอุณหภูมิกัดผิวที่ 90°C จะมีเพียงความเข้มข้น 40 g HCl/l เท่านั้นที่ปริมาณเหล็กจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ ความเข้มข้น 70 และ 100 g HCl/l ปริมาณเหล็กในสารละลายจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 15 วินาทีแรก หลังจากนั้นจึงค่อยๆเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 4.37 Fe content หลังการกัดผิวที่อุณหภูมิ 70°C



ภาพที่ 4.38 Fe content หลังการกัดผิวที่อุณหภูมิ 80°C



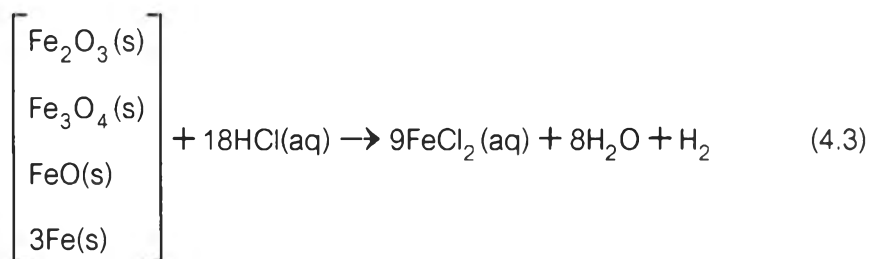
ภาพที่ 4.39 Fe content หลังการกัดผิวที่อุณหภูมิ 90°C

กรณีของความเข้มข้น 130 g HCl/ ช่วง 10 วินาทีแรกปริมาณเหล็กจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเทียบกับสภาวะอื่นๆ ซึ่งเป็นผลมาจากทั้งอุณหภูมิ และความเข้มข้น เมื่อเวลาการกัดผิวเพิ่มขึ้นปริมาณเหล็กในสารละลายจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นเหมือนสภาวะอื่นๆ

4.8 อันดับปฏิกิริยา (n)

จากหัวข้อที่แล้วจะเห็นได้ว่าการหลุดออกของสเกลขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ ปริมาณเหล็กที่เกิดขึ้นในสารละลายกรดนั้นสามารถนำไปหาความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละเวลาได้ หลังจากนั้นจึงจะสามารถหาความสัมพันธ์ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา กับความเข้มข้นของสารละลายกรดได้ในลักษณะของกฎอัตราตามสมการ (2.22)

จากบทที่ 2 ได้กล่าวถึงปฏิกิริยาระหว่างออกไซด์แต่ละชนิด และเหล็ก กับสารละลายกรดไฮโดรคลอริกไว้ดังสมการ (2.2) - (2.5) ซึ่งจะเขียนเป็นปฏิกิริยารวมได้ดังนี้



จากสมการรวมนี้เราสามารถเขียนเป็นสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยา และกฎอัตราได้
อัตราการเกิดปฏิกิริยาเทียบกับกรดไฮโดรคลอริก

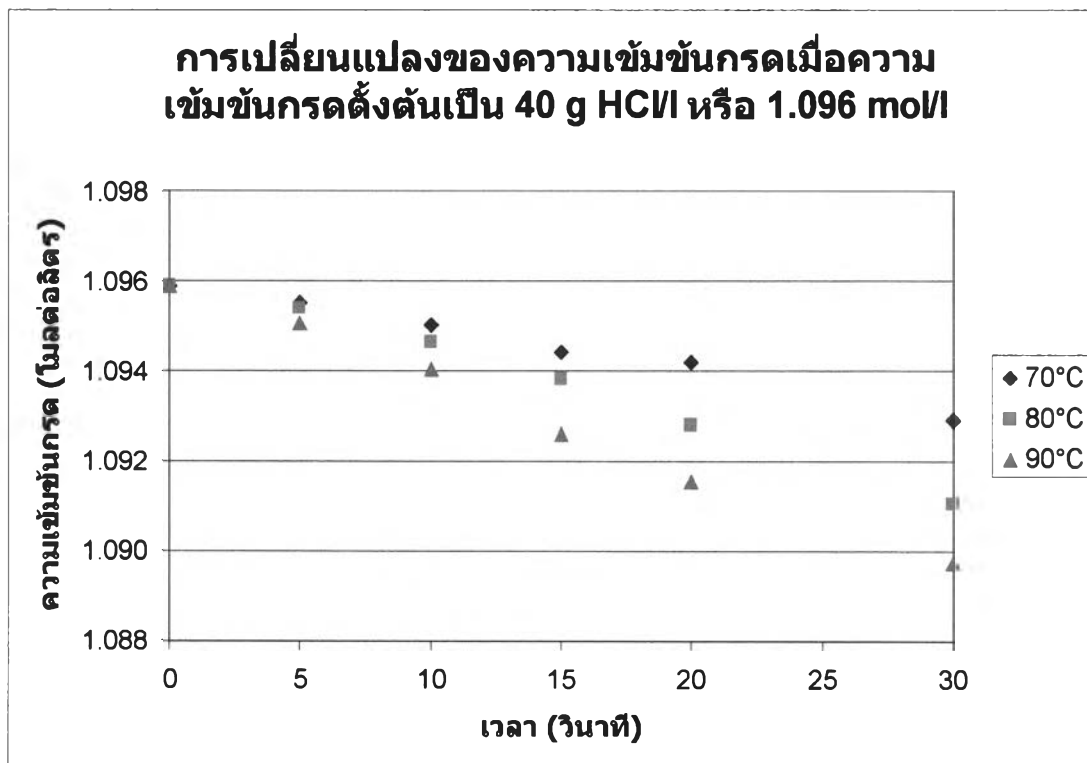
$$r_{\text{HCl}} = -\frac{dC_{\text{HCl}}}{dt} \quad (4.4)$$

$$r_{\text{HCl}} = k' C_{\text{scale}}^m C_{\text{HCl}}^n \quad (4.5)$$

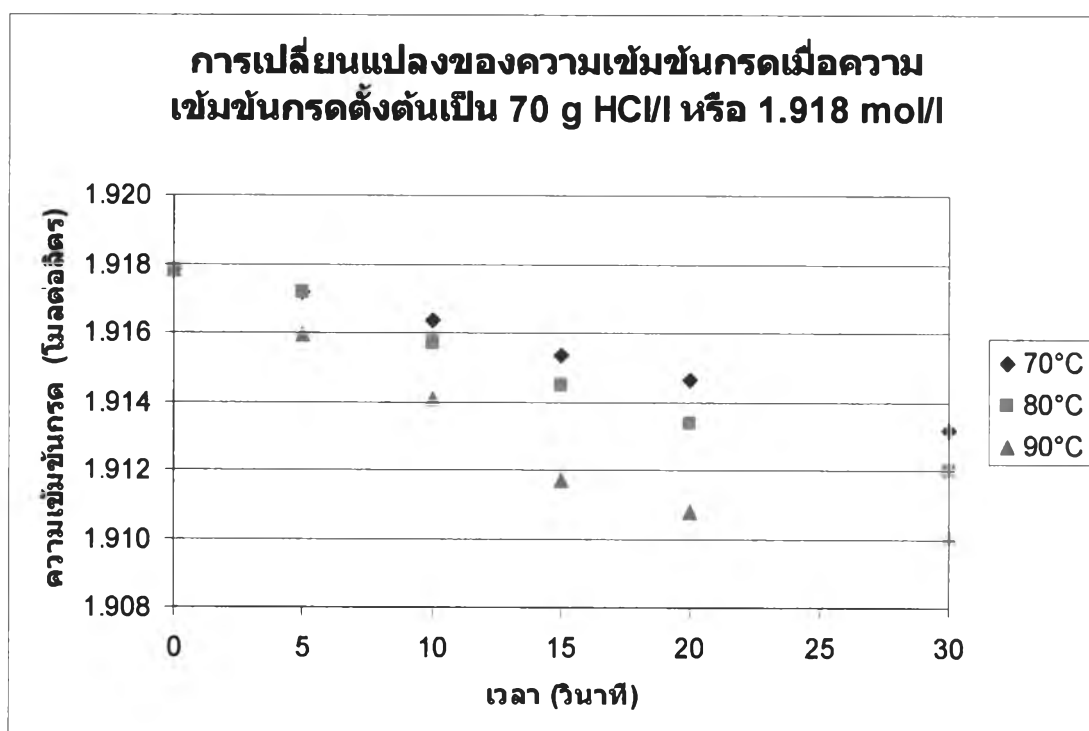
จาก (4.3) และ (4.5) สเกลที่ทำปฏิกิริยากับสารละลายกรดไฮโดรคลอริกนั้นมีสถานะเป็นของแข็ง และมีความเข้มข้นคงที่ตลอดเวลา เพราะฉะนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสเกล สมการ (4.5) จึงเขียนได้ใหม่เป็น

$$r_{\text{HCl}} = k' C_{\text{HCl}}^n \quad (4.6)$$

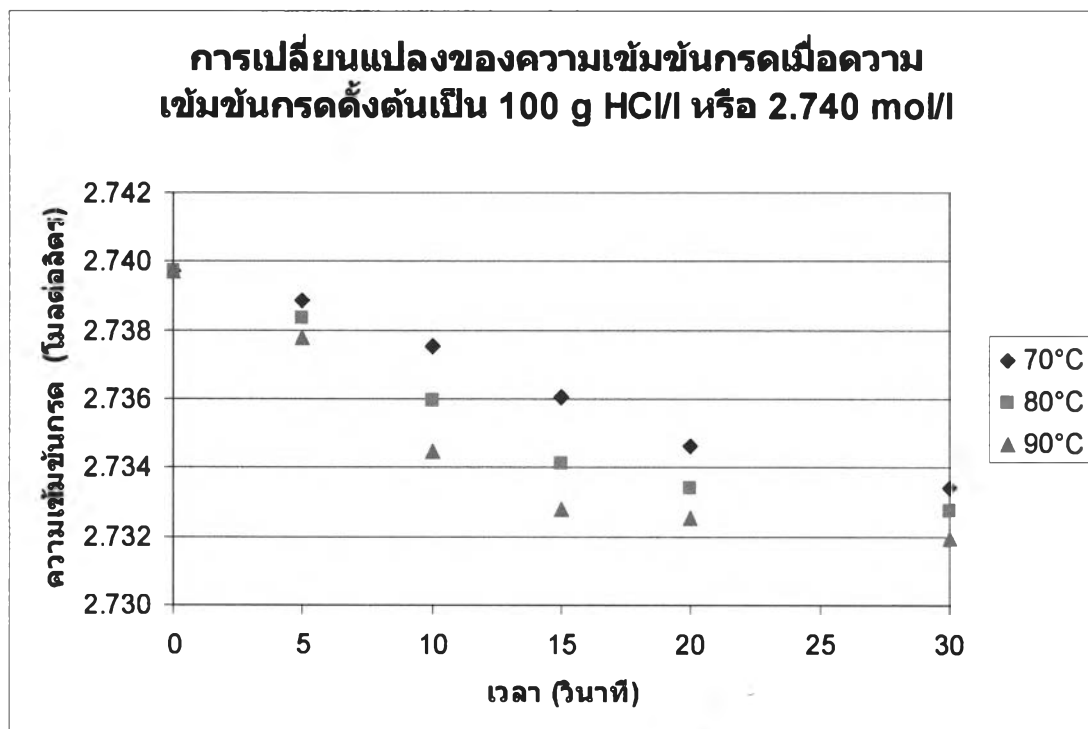
สำหรับการหาอันดับปฏิกิริยา (n) จากสมการ (4.6) นั้นจะใช้วิธี Differential analysis ซึ่งสามารถหาค่า n ได้ทั้งที่เป็นจำนวนเต็ม และเป็นเศษส่วนหรือทศนิยมซึ่งจะครอบคลุมกว่าวิธี Integral analysis เริ่มจากการแปลงหน่วยของปริมาณเหล็กในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ตรวจวัดด้วยวิธี ICP-AES แล้วหาความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกที่เวลาต่างๆโดยกำหนดให้สเกลมีแต่แมกนีไตต์เพียงชนิดเดียว ดูวิธีหาความเข้มข้นจากภาคผนวก ง แสดงความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกตามภาพที่ (4.40 (ก) – (ง))



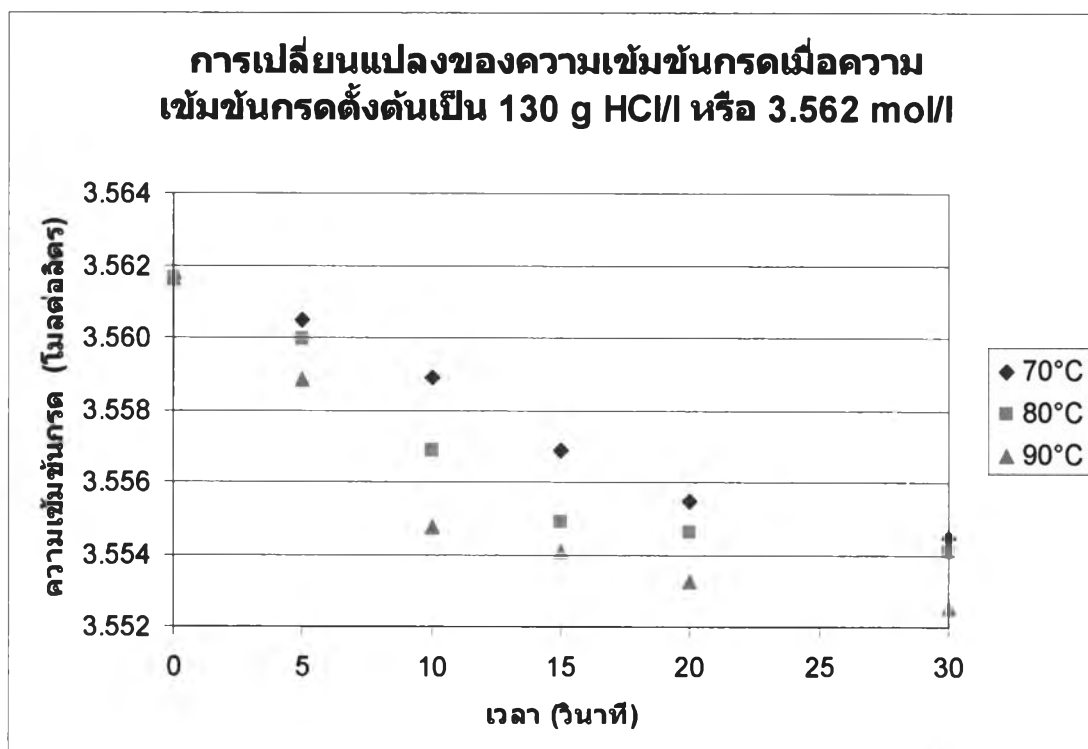
(ก) ความเข้มข้นตั้งต้น 40 g HCl/l หรือ 1.096 mol/l



(ข) ความเข้มข้นตั้งต้น 70 g HCl/l หรือ 1.918 mol/l



(ค) ความเข้มข้นตั้งต้น 100 g HCl/l หรือ 2.740 mol/l



(ง) ความเข้มข้นตั้งต้น 130 g HCl/l หรือ 3.562 mol/l

ภาพที่ 4.40 การเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริกหลังการกักผิว

จากความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก กับเวลาที่ใช้ในการกัดผิว เราจะความชันช่วงแรกของแต่ละสภาวะโดยหาความชันจากช่วงเวลาการกัดผิว 5 วินาทีแรก เนื่องจากเราไม่สามารถหาความชัน ณ ตำแหน่งเริ่มต้นของการทดลองจริงๆได้ ซึ่งความชันจะหาได้จาก

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{C_{\text{HCl},5} - C_{\text{HCl},0}}{5} \quad (4.7)$$

ตารางที่ 4.14 แสดงค่าความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกหลังผ่านการกัดผิว 5 วินาที

ความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริก ตั้งต้น (mol/l)	ความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริก (mol/l)		
	อุณหภูมิ 70°C	อุณหภูมิ 80°C	อุณหภูมิ 90°C
1.0959	1.0955	1.0954	1.0951
1.9178	1.9172	1.9172	1.9159
2.7397	2.7388	2.7383	2.7378
3.5616	3.5605	3.5600	3.5589

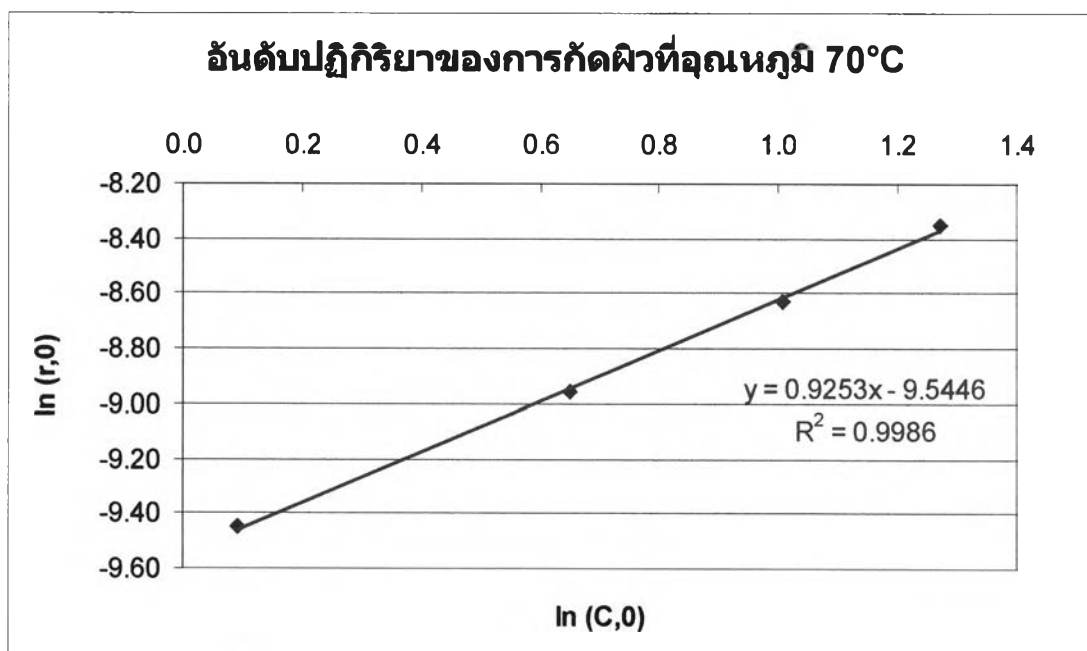
ตารางที่ 4.15 แสดงค่าความชันช่วงแรก (initial slope)

ความเข้มข้นตั้งต้นของกรด ไฮโดรคลอริก (mol/l)	ความชันช่วงแรก (mol/l·s)		
	อุณหภูมิ 70°C	อุณหภูมิ 80°C	อุณหภูมิ 90°C
1.0959	-7.88×10^{-5}	-1.00×10^{-4}	-1.65×10^{-4}
1.9178	-1.29×10^{-4}	-1.29×10^{-4}	-3.72×10^{-4}
2.7397	-1.79×10^{-4}	-2.79×10^{-4}	-3.87×10^{-4}
3.5616	-2.36×10^{-4}	-3.37×10^{-4}	-5.59×10^{-4}

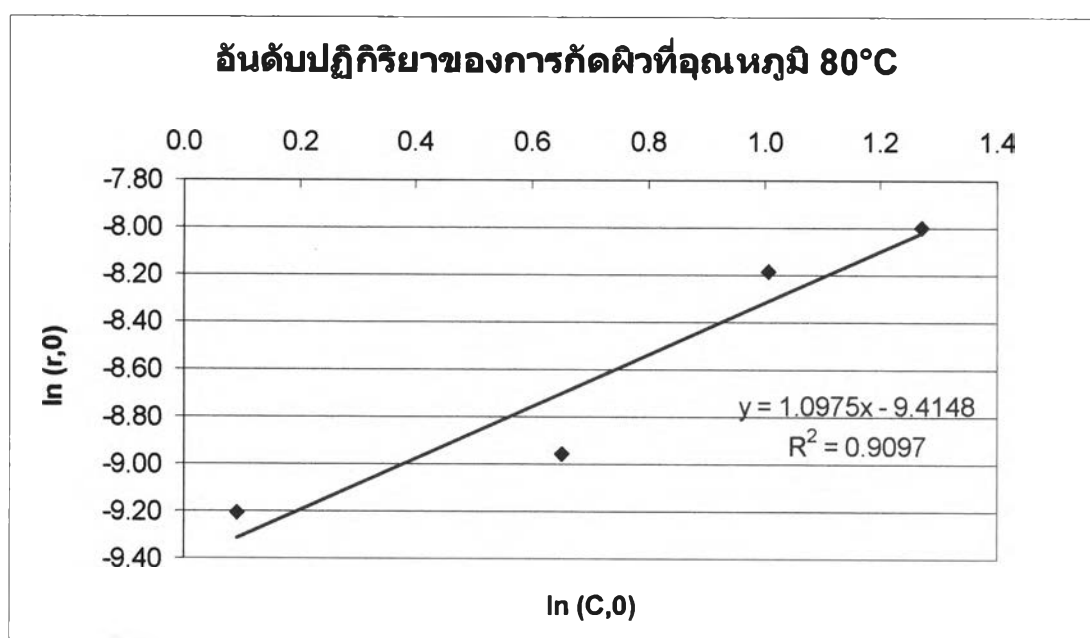
ความชันช่วงแรก หรือ initial slope นี้คืออัตราการเกิดปฏิกิริยาตอนช่วงแรกระหว่างสเกลกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริก เปรียบดังสมการ (4.4) แล้วนำมาพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างลอการิทึมของอัตราการเกิดปฏิกิริยา กับลอการิทึมของความเข้มข้นตั้งต้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ซึ่งความชันของกราฟที่ได้คืออันดับปฏิกิริยา (n)

ภาพที่ 4.41 - 4.43 อันดับปฏิกิริยาของการกัดผิวมีค่าเท่ากับ 0.9253, 1.0975 และ 0.9736 สำหรับการกัดผิวที่อุณหภูมิ 70°C, 80°C และ 90°C ตามลำดับ ซึ่งจากทั้ง 3 อุณหภูมิค่าอันดับปฏิกิริยาที่ได้ใกล้เคียง 1 ดังนั้นกฎอัตราของการกัดผิวในงานศึกษาวิจัยนี้คือ

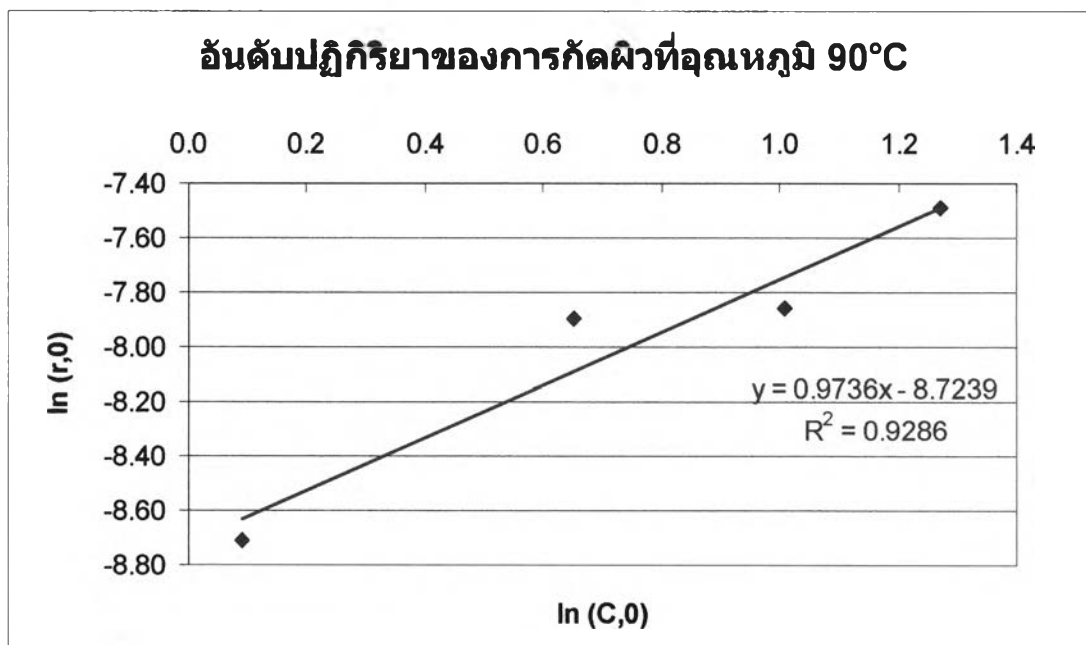
$$r_{\text{HCl}} = k' C_{\text{HCl}} \quad (4.8)$$



ภาพที่ 4.41 อันดับปฏิกิริยาของการกัดผิวที่อุณหภูมิ 70°C



ภาพที่ 4.42 อันดับปฏิกิริยาของการกัดผิวที่อุณหภูมิ 80°C



ภาพที่ 4.43 อันดับปฏิกิริยาของการกัดผิวที่อุณหภูมิ 90°C

4.9 ค่าคงที่ของปฏิกิริยา (k)

จากบทที่ 2 กล่าวถึงการหาค่าคงที่ของปฏิกิริยา เราจะนำสมการ (4.8) มาใช้ร่วมกับผลการทดลองที่ได้ เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ และความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น การหาค่าคงที่ของปฏิกิริยา (k) จะพิจารณาจากสมการ (4.4) และ (4.8) ร่วมกัน คือ

$$r_{\text{HCl}} = -\frac{dC_{\text{HCl}}}{dt} = k' C_{\text{HCl}} \quad (4.9)$$

จัดรูปสมการใหม่

$$\frac{dC_{\text{HCl}}}{C_{\text{HCl}}} = -k' dt \quad (4.10)$$

อินทิเกรตสมการทั้ง 2 ข้าง

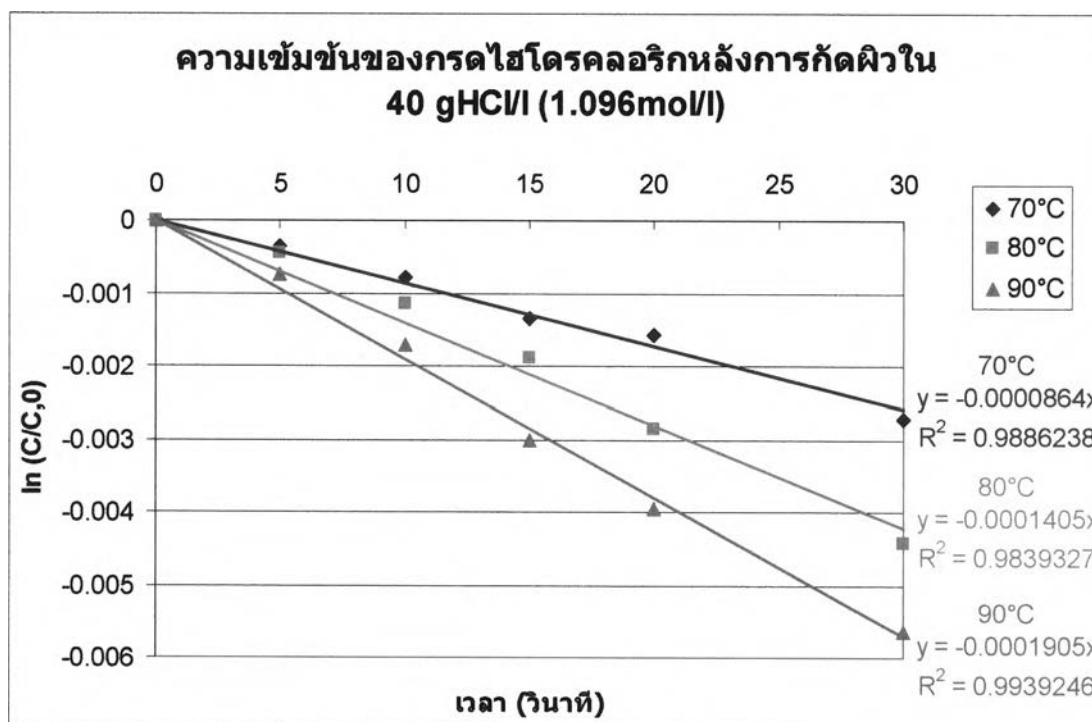
$$\int_{C_{\text{HCl},0}}^{C_{\text{HCl}}} \frac{dC_{\text{HCl}}}{C_{\text{HCl}}} = -k' \int_0^t dt$$

$$\ln\left(\frac{C_{\text{HCl}}}{C_{\text{HCl},0}}\right) = -k' t \quad (4.11)$$

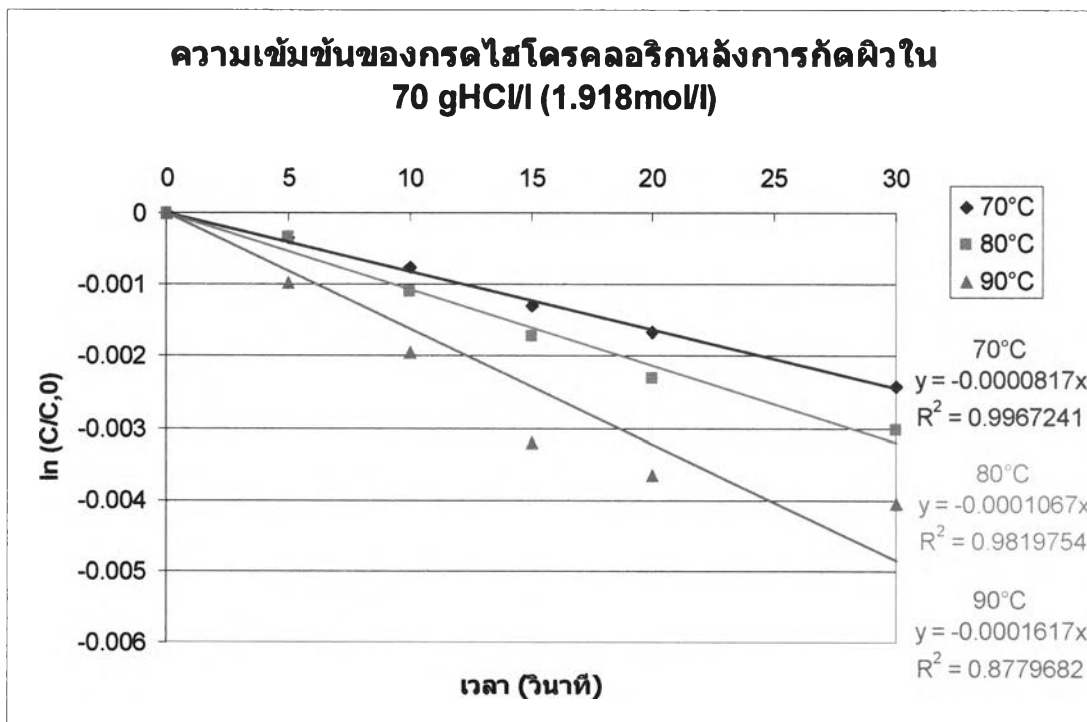
จากสมการ (4.11) หากพล็อตกราฟระหว่างลอการิทึมของความเข้มข้นสารละลายกรดไฮโดรคลอริกต่อความเข้มข้นตั้งต้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก กับเวลา จะได้ความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงซึ่งมีความชันเท่ากับ $-k'$ ค่าคงที่ของปฏิกิริยาในสภาวะต่างๆ สรุปผลดังตารางที่ 4.16

ตารางที่ 4.16 สรุปค่าคงที่ของปฏิกิริยาในแต่ละสภาวะการก่อกวน

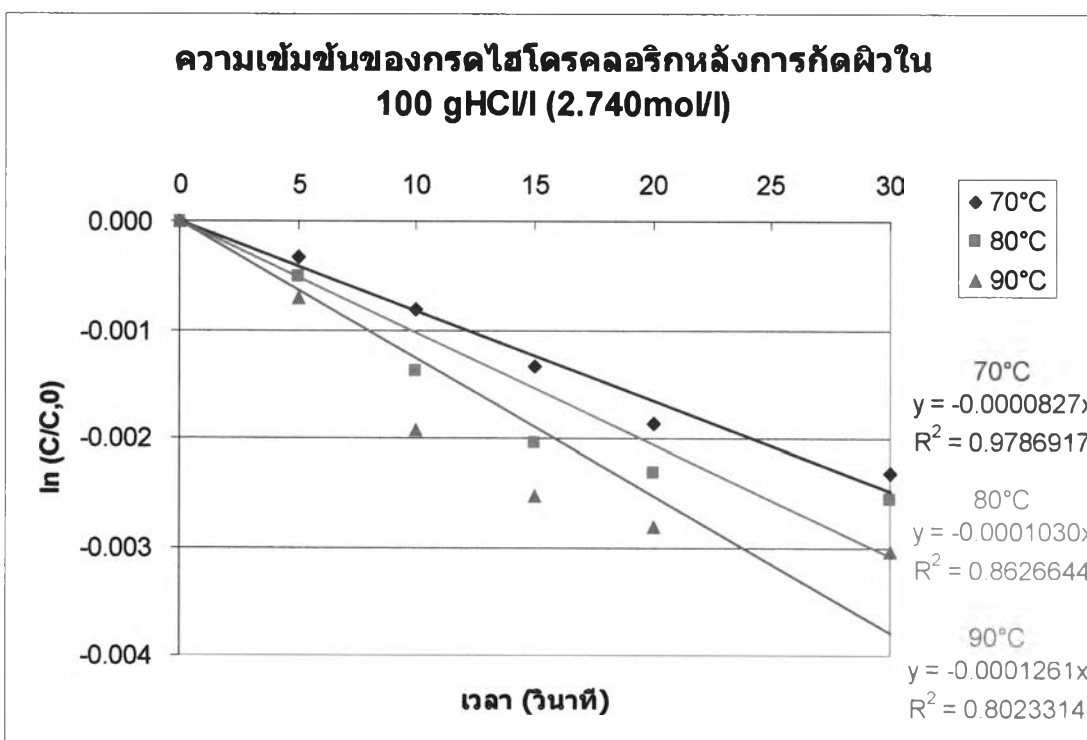
ความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก	ค่าคงที่ของปฏิกิริยา s^{-1}		
	อุณหภูมิ 70°C	อุณหภูมิ 80°C	อุณหภูมิ 90°C
40 g HCl/l	8.64×10^{-5}	1.41×10^{-4}	1.91×10^{-4}
70 g HCl/l	8.17×10^{-5}	1.07×10^{-4}	1.62×10^{-4}
100 g HCl/l	8.07×10^{-5}	1.03×10^{-4}	1.26×10^{-4}
130 g HCl/l	7.56×10^{-5}	8.94×10^{-5}	1.09×10^{-4}



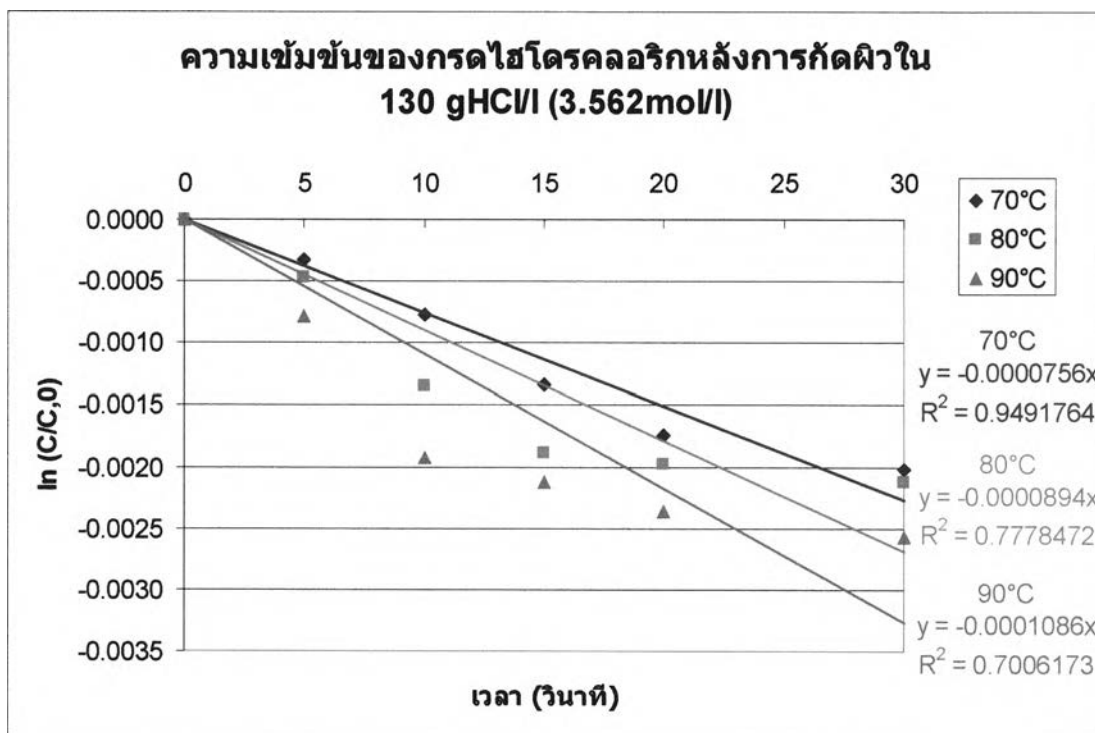
(ก) ความเข้มข้นตั้งต้น 40 g HCl/l หรือ 1.096 mol/l



(ข) ความเข้มข้นตั้งต้น 70 g HCl/l หรือ 1.918 mol/l



(ค) ความเข้มข้นตั้งต้น 100 g HCl/l หรือ 2.740 mol/l



(ง) ความเข้มข้นตั้งต้น 130 g HCl/l หรือ 3.562 mol/l

ภาพที่ 4.44 การหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาในแต่ละสภาวะของการกัดผิว

จากหัวข้อ 2.3.1 ค่าคงที่ของปฏิกิริยาสามารถอธิบายได้ในอีกรูปแบบหนึ่ง คือ สมการอาร์เรเนียส ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ของค่าคงที่ปฏิกิริยากับอุณหภูมิในการกัดผิว จากความสัมพันธ์นี้จะนำไปหาค่า activation energy ของการเกิดปฏิกิริยาได้

จาก (2.12)

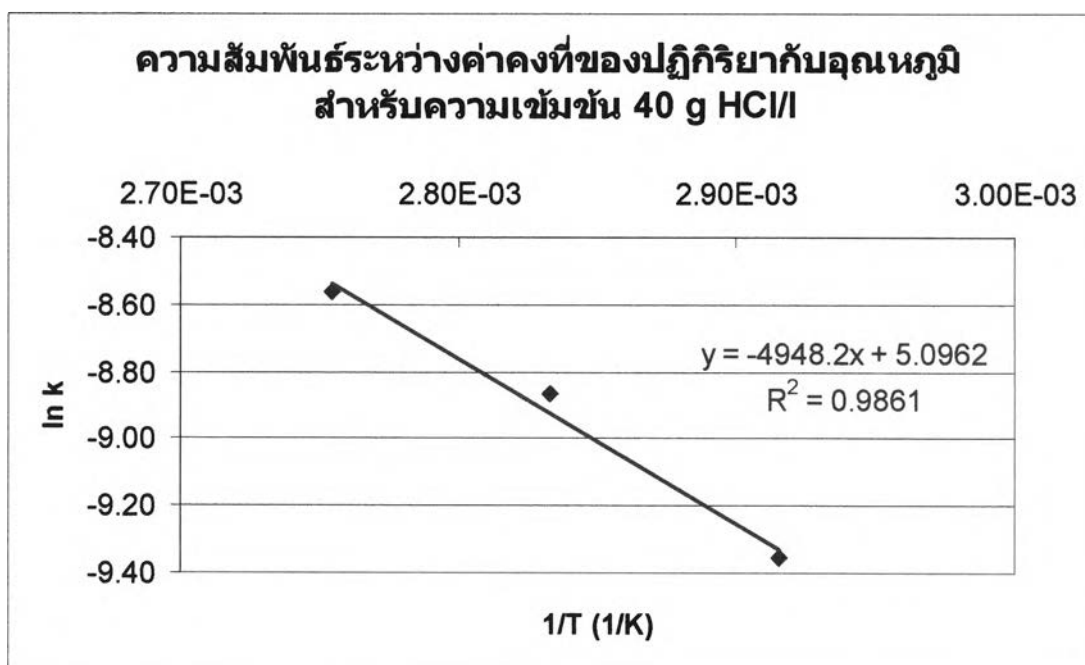
$$k' = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

จะได้ว่า

$$\ln k' = \left(-\frac{E_a}{R}\right) \frac{1}{T} + \ln A \quad (4.12)$$

$$\text{slope} = -\frac{E_a}{R} \quad (4.13)$$

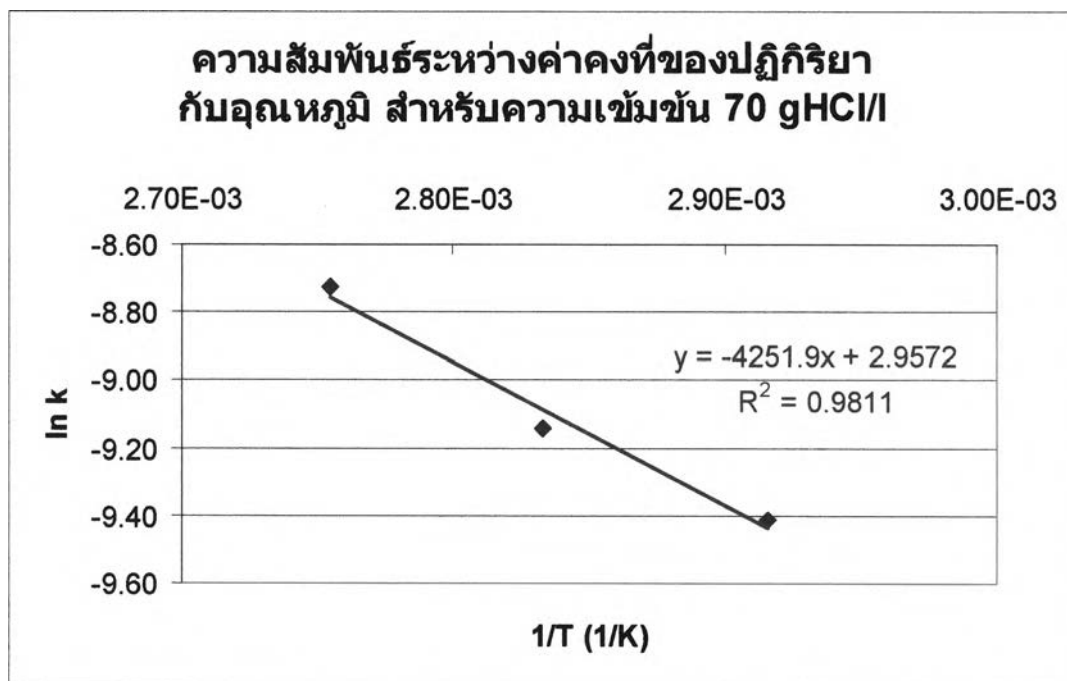
จุดตัดแกนจะได้ค่าคงที่ A หรือ preexponential constant



ภาพที่ 4.45 กราฟแบบอาร์เรเนียสของความเข้มข้นสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 40 g HCl/l

สำหรับการก่อกำเนิดด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 40 g HCl/l นั้น (ภาพที่ 4.45) เมื่อหาความสัมพันธ์ตามสมการของอาร์เรเนียสจะให้ความชันเท่ากับ -4948.2 จากสมการ (4.13) เราจะหาค่า activation energy ได้ โดย R หรือค่าคงที่ของก๊าสนั้นมีค่าเท่ากับ 8.314 J/mol·K ดังนั้น activation energy ของการก่อกำเนิดที่ความเข้มข้น 40 g HCl/l จะเท่ากับ 41,139 J/mol หรือ 9.828 kcal/mol ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Gines และคณะ⁽¹⁴⁾ และจุดตัดแกนเท่ากับ 5.0962 คิดเป็นค่าคงที่เท่ากับ 163.40 เขียนเป็นสมการอาร์เรเนียสได้ดังนี้

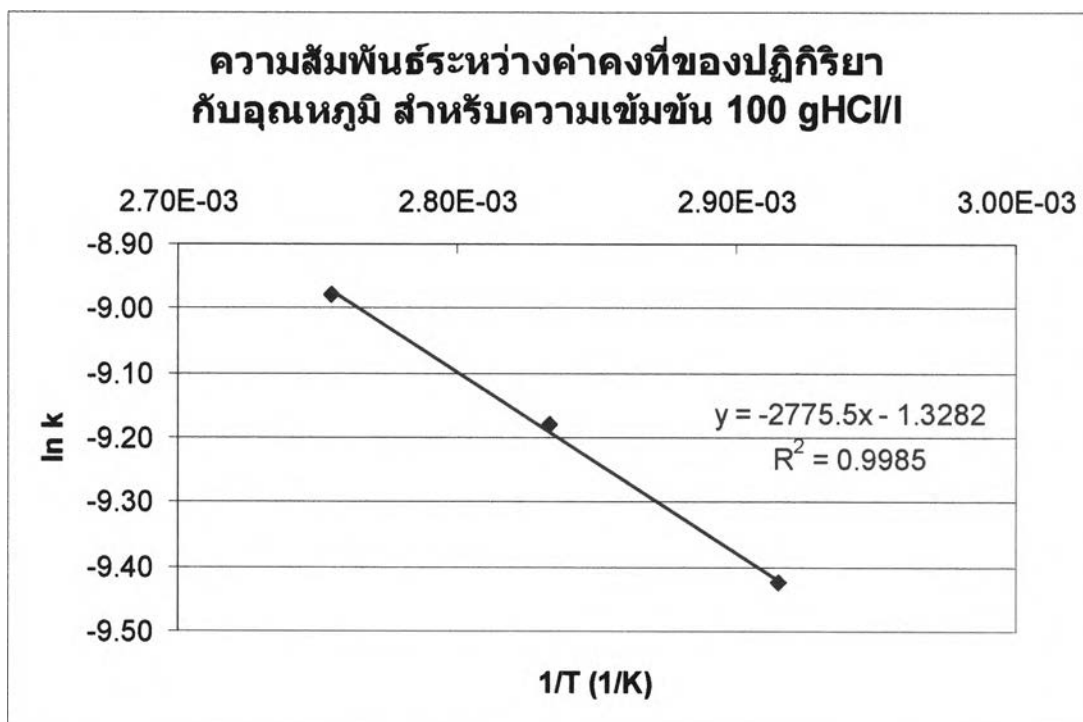
$$k' = 163.40 \cdot \exp\left(-\frac{41139}{RT}\right) \quad (4.14)$$



ภาพที่ 4.46 กราฟแบบอาร์เรเนียสของความเข้มข้นสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 70 g HCl/l

การก่อดิวที่ความเข้มข้น 70 g HCl/l นั้นความสัมพันธ์ตามสมการอาร์เรเนียสจะให้ค่าความชันเท่ากับ -4251.9 ดังนั้น activation energy สำหรับความเข้มข้นนี้จะเท่ากับ 35,350 J/mol หรือ 8.445 kcal/mol จุดตัดแกนที่ 2.9572 ดังนั้นจะได้ค่าคงที่เท่ากับ 19.244 และสมการอาร์เรเนียส

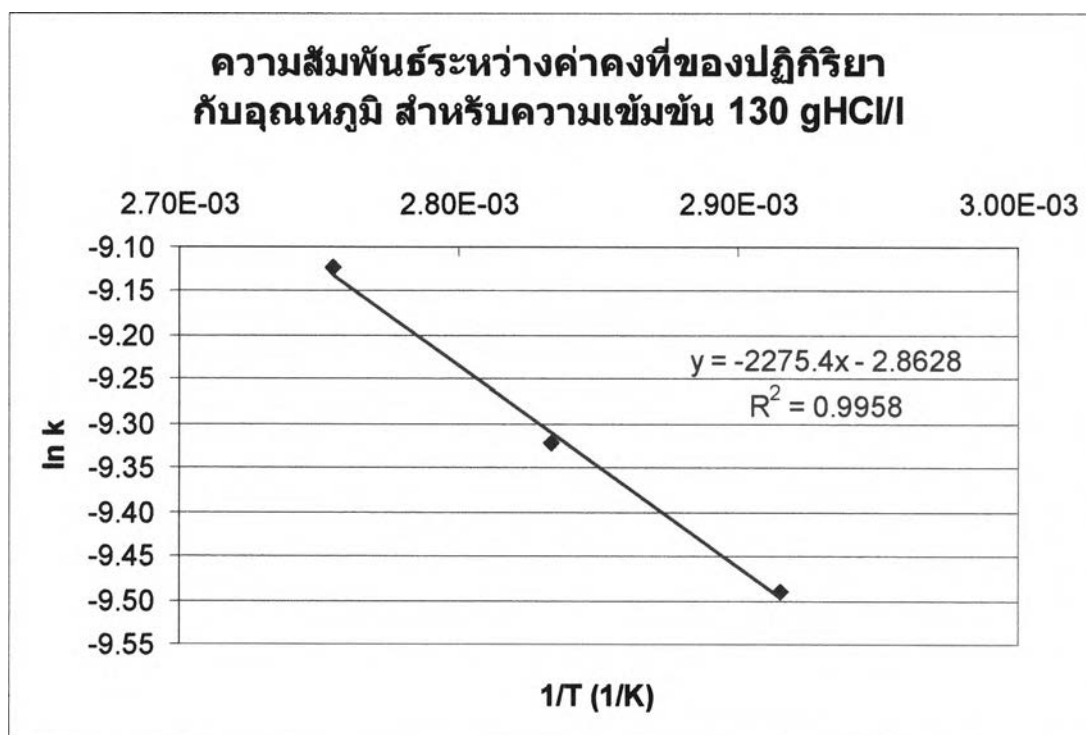
$$k' = 19.244 \cdot \exp\left(-\frac{35350}{RT}\right) \quad (4.15)$$



ภาพที่ 4.47 กราฟแบบอาร์เรเนียสของความเข้มข้นสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 100 g HCl/l

ส่วนการก่อกำเนิดด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 100 g HCl/l (ภาพที่ 4.47) เราจะได้ค่าความชัน -2775.5 และจุดตัดแกนที่ -1.3282 คิดเป็น activation energy เท่ากับ $23,076 \text{ J/mol}$ หรือ 5.513 kcal/mol และค่าคงที่เท่ากับ 0.2650 จะได้สมการอาร์เรเนียส

$$k' = 0.2650 \cdot \exp\left(-\frac{23076}{RT}\right) \quad (4.16)$$



ภาพที่ 4.48 กราฟแบบอาร์เรนีเยสของความเข้มข้นสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 130 g HCl/l

สำหรับความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริก 130 g HCl/l (ภาพที่ 4.48) จะได้ความชัน -2275.4 และจุดตัดแกน -2.8628 คิดเป็น activation energy ได้เท่ากับ 18,918 J/mol หรือ 4.519 kcal/mol ส่วนค่าคงที่ที่จะเท่ากับ 0.0571 และสมการอาร์เรนีเยส

$$k' = 0.0571 \cdot \exp\left(-\frac{18918}{RT}\right) \quad (4.17)$$

จากสมการ (4.9), (4.11) และ (4.14) - (4.17) จะเห็นว่ามีความสัมพันธ์ต่อเนื่องกัน แสดงให้เห็นว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการกัดผิวด้วยสารละลายไฮโดรคลอริกในงานวิจัยนี้ ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ และความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ และทำให้เราสามารถอธิบายอัตราการเกิดปฏิกิริยา หรืออัตราการหลุดออกของสเกลนี้ได้ด้วยสมการต่างๆข้างต้น ดังสรุปรวมไว้ในตารางที่ 4.17 ซึ่งจะแสดงไว้ในรูปของ

$$\ln\left(\frac{C_{\text{HCl}}}{C_{\text{HCl},0}}\right) = -A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) t \quad (4.18)$$

ตารางที่ 4.17 สรุปสมการของการกักดอง (pickling equation)

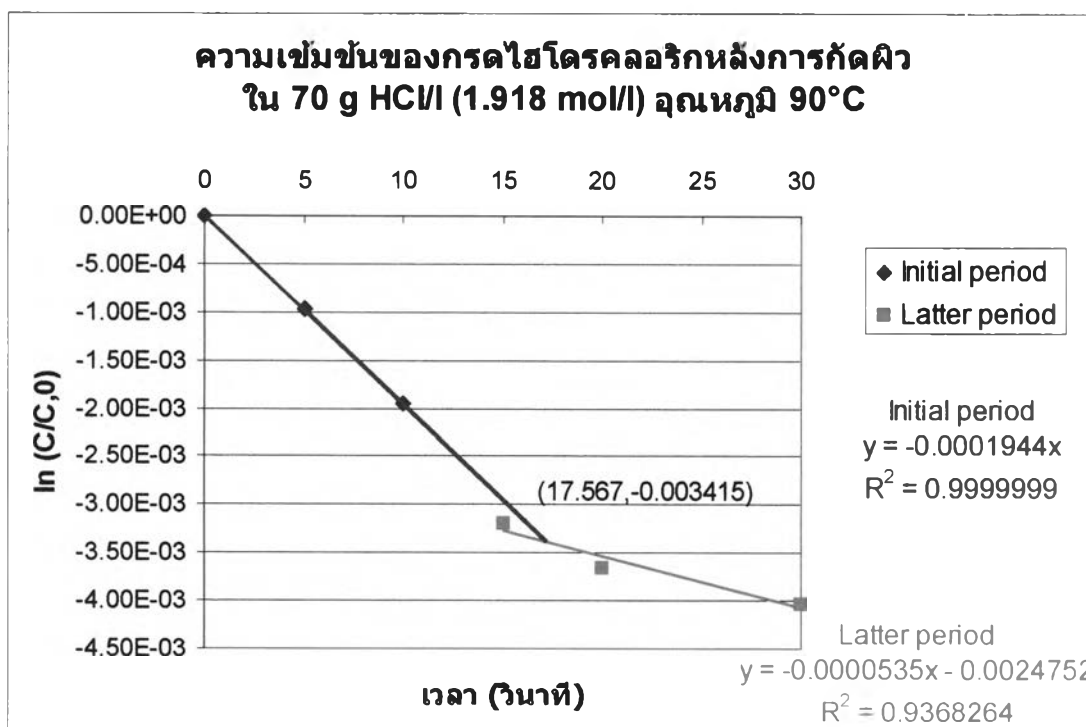
ความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก	Pickling equation ที่สภาวะต่างๆ
40 g HCl/l (1.096 mol/l)	$\ln\left(\frac{C_{\text{HCl}}}{1.096}\right) = -163.40 \cdot \exp\left(-\frac{41139}{RT}\right) \cdot t$
70 g HCl/l (1.918 mol/l)	$\ln\left(\frac{C_{\text{HCl}}}{1.918}\right) = -19.244 \cdot \exp\left(-\frac{35350}{RT}\right) \cdot t$
100 g HCl/l (2.740 mol/l)	$\ln\left(\frac{C_{\text{HCl}}}{2.740}\right) = -0.2650 \cdot \exp\left(-\frac{23076}{RT}\right) \cdot t$
130 g HCl/l (3.562 mol/l)	$\ln\left(\frac{C_{\text{HCl}}}{3.562}\right) = -0.0571 \cdot \exp\left(-\frac{18918}{RT}\right) \cdot t$

การหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาโดยพิจารณาจากความเข้มข้นสารละลายกรดไฮโดรคลอริก หลังการกักดอง (ภาพที่ 4.44) ซึ่งการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเมื่อเทียบกับเวลาที่มีความสัมพันธ์เป็นแบบเส้นตรงนั้น ความชันของเส้นตรงจะแสดงถึงค่าคงที่เฉลี่ยของปฏิกิริยาในการกักดองแต่ละสภาวะการทดลอง ในบางสภาวะข้อมูลมีความคลาดเคลื่อนไปจากค่าเฉลี่ยมาก (สังเกตจากจุดข้อมูลที่เบี่ยงเบนออกไปจากเส้นตรง) เป็นผลมาจากทั้งความเข้มข้นตั้งต้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก และอุณหภูมิที่ใช้ จากผลการวิเคราะห์ที่ผ่านมา (เปรียบเทียบระหว่างปริมาณเกลือในสารละลาย กับลักษณะผิวชิ้นงานหลังการกักดอง) จะเห็นว่าปฏิกิริยาสามารถแบ่งได้เป็นสองช่วง ขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาหลักในระบบ ช่วงแรกที่เกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้นในที่นี้จะเรียกว่า Initial period เป็นปฏิกิริยาระหว่างสเกล กับสารละลายกรด ส่วนช่วงที่สองจะเรียกว่า Latter period เป็นปฏิกิริยาระหว่างเนื้อเกลือกับสารละลายกรดซึ่งสังเกตจากฟองก๊าซบนผิวชิ้นงานมีปริมาณมาก แสดงว่าปฏิกิริยาขณะนั้นเป็นไปตามปฏิกิริยาใน (2.5) ดังนั้นการหาค่าคงที่ของปฏิกิริยานั้นจึงควรแยกพิจารณาเป็นสองช่วงเช่นเดียวกัน ซึ่งน่าจะทำได้ผลที่ใกล้เคียงกับกระบวนการจริงมากขึ้น ส่วนค่าคงที่ของปฏิกิริยา และสมการที่ได้มานี้ (ตารางที่ 4.16 และ 4.17) จะเป็นค่าคงที่ของปฏิกิริยาเฉลี่ยจากการกักดองเป็นเวลา 30 วินาที และสมการรวมสำหรับการกักดองในสารละลายความเข้มข้นนั้นๆ

ตารางที่ 4.18 สภาวะที่ต้องพิจารณาค่าคงที่ของปฏิกิริยาเป็นสองช่วง

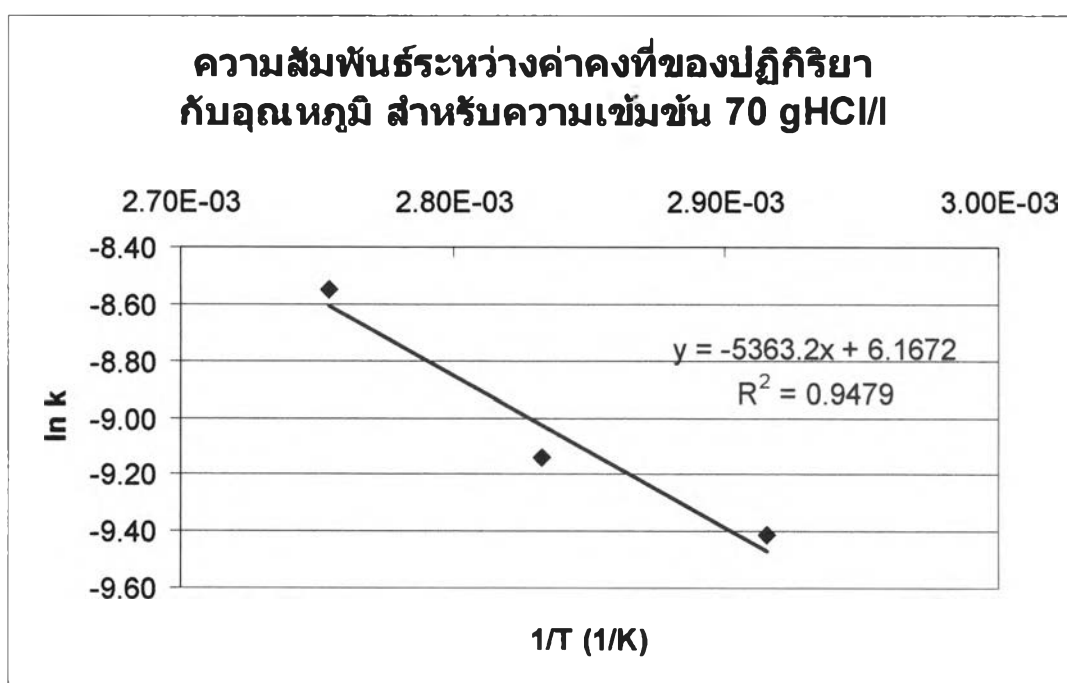
ความเข้มข้นของสารละลาย กรดไฮโดรคลอริก	สภาวะที่ต้องพิจารณาใหม่ (✓)		
	อุณหภูมิ 70°C	อุณหภูมิ 80°C	อุณหภูมิ 90°C
40 g HCl/l	-	-	-
70 g HCl/l	-	-	✓
100 g HCl/l	-	✓	✓
130 g HCl/l	✓	✓	✓

หมายเหตุ: การกำหนดว่าสภาวะใดควรแบ่งเป็นปฏิกิริยาเป็นสองช่วงนั้น จะเปรียบเทียบค่า coefficient of determination, R^2 ของชุดข้อมูลให้มีค่าเข้าใกล้ 1 มากที่สุด ทุกสภาวะที่ต้องคิดปฏิกิริยาแบบแบ่งช่วงจะกำหนดให้ช่วงแรกคือ initial period เป็นการกีดผิวใน 10 วินาทีแรก หลังจากนั้นจะเป็นช่วง latter phase เนื่องจากเวลาการกีดผิวใน 10 วินาทีแรกทุกสภาวะจะเกิดปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว และปฏิกิริยาระหว่างสเกลกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเป็นปฏิกิริยาหลัก



ภาพที่ 4.49 ค่าคงที่ของปฏิกิริยาแบบแบ่งช่วง หลังการกีดผิวในสารละลาย 70 g HCl/l อุณหภูมิ 90°C

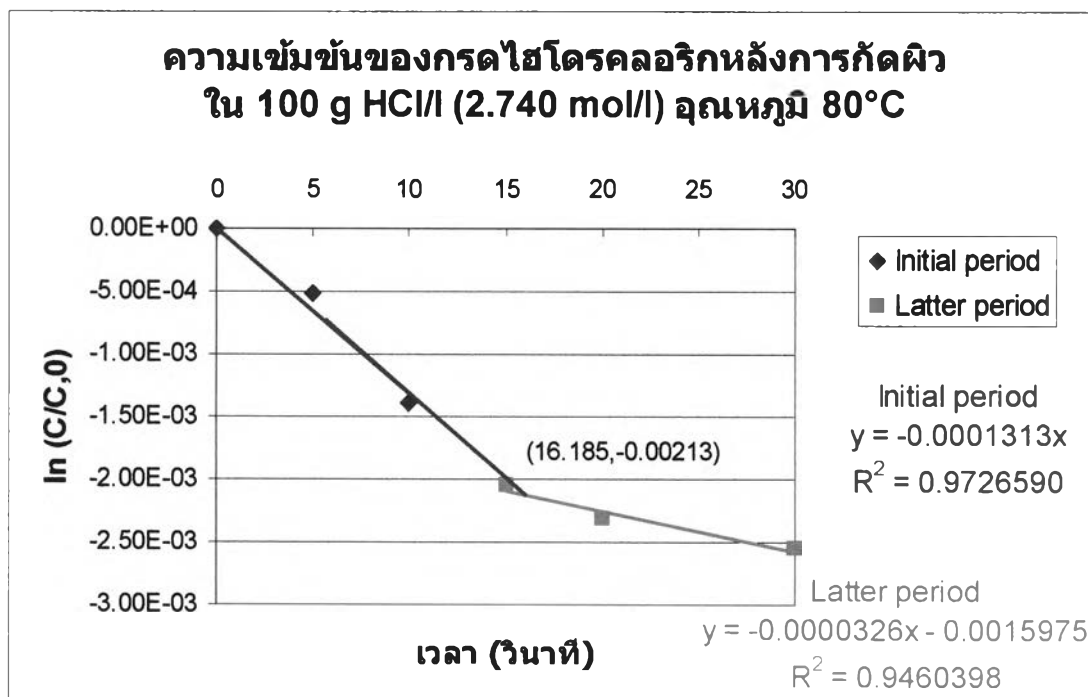
การกัดผิวในสารละลาย 70 g HCl/I อุณหภูมิ 90°C เปรียบเทียบกับภาพที่ 4.44 (ข) จะเห็นว่า ถ้าแบ่งปฏิกิริยาเป็นสองช่วง ช่วงแรกค่า R^2 จะมีค่าเข้าใกล้ 1 มากขึ้น สำหรับในสภาวะนี้ ค่าคงที่ของปฏิกิริยาตามสมการ (4.11) ในช่วง initial period จะเท่ากับ $1.94 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ และช่วง latter period เท่ากับ $5.35 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ จุดที่มีการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาหลักอยู่ที่เวลาการกัดผิว 17.567 วินาที ซึ่งคำนวณมาจากจุดตัดระหว่างเส้นตรงที่แสดงค่าคงที่ปฏิกิริยาทั้งสองช่วง แต่เวลาที่คำนวณได้นี้ไม่ได้บ่งชี้ว่าเป็นเวลาการกัดผิวที่สเกลหลุดออกจากผิวชิ้นงานจนหมด เนื่องจากการละลายออกของสเกลไม่ได้เป็นเกิดแบบเป็นชั้นๆ (layer by layer) ดังนั้นบนผิวชิ้นงานจะมีสเกลหลงเหลืออยู่



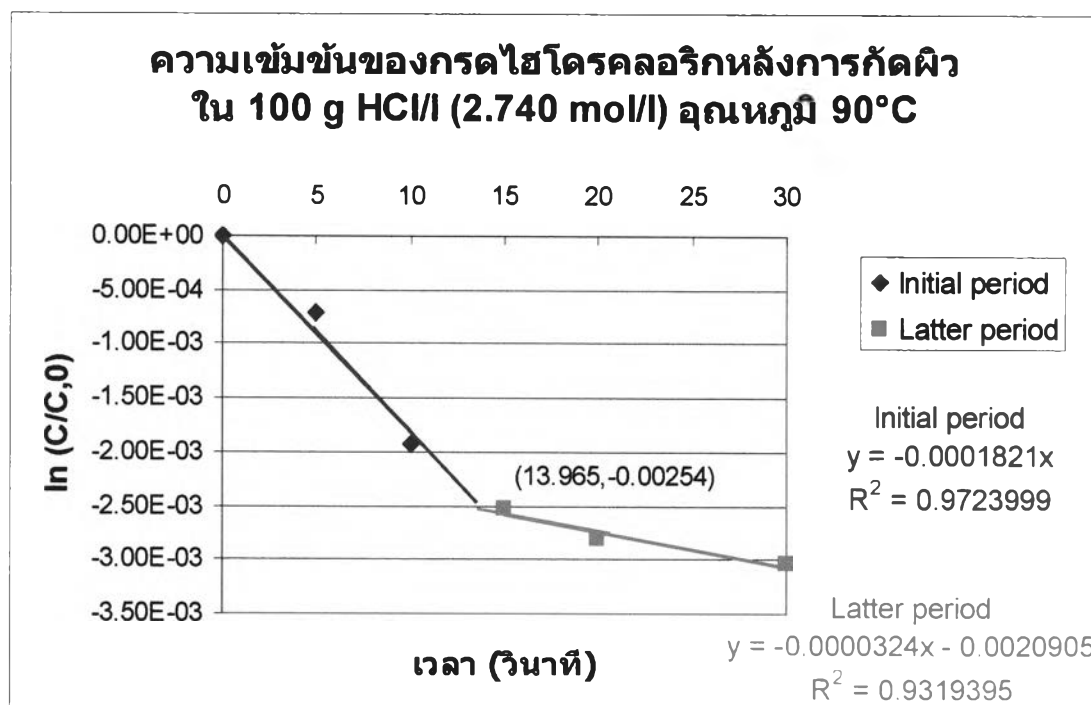
ภาพที่ 4.50 กราฟแบบอาร์เรเนียสใหม่สำหรับสารละลายกรดความเข้มข้น 70 g HCl/I

หลังจากพิจารณาค่าคงที่ของปฏิกิริยาแบ่งเป็น 2 ช่วงแล้วนั้น ค่าคงที่ที่ได้จะเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมจึงต้องหาความสัมพันธ์ตามสมการของอาร์เรเนียส (2.12) สำหรับงานวิจัยนี้ต้องการศึกษาการละลายของสเกลดังนั้นจึงเลือกใช้ค่าคงที่ของปฏิกิริยาในช่วง initial period แล้วนำไปพล็อตเทียบกับส่วนกลับของอุณหภูมิได้ดังภาพที่ 4.50 ค่าความชันเท่ากับ -5363.2 และจุดตัดแกน 6.1672 คิดเป็น activation energy เท่ากับ 44,589 J/mol หรือ 10.653 kcal/mol ส่วนค่าคงที่เท่ากับ 476.85 แสดงในรูปแบบสมการอาร์เรเนียส

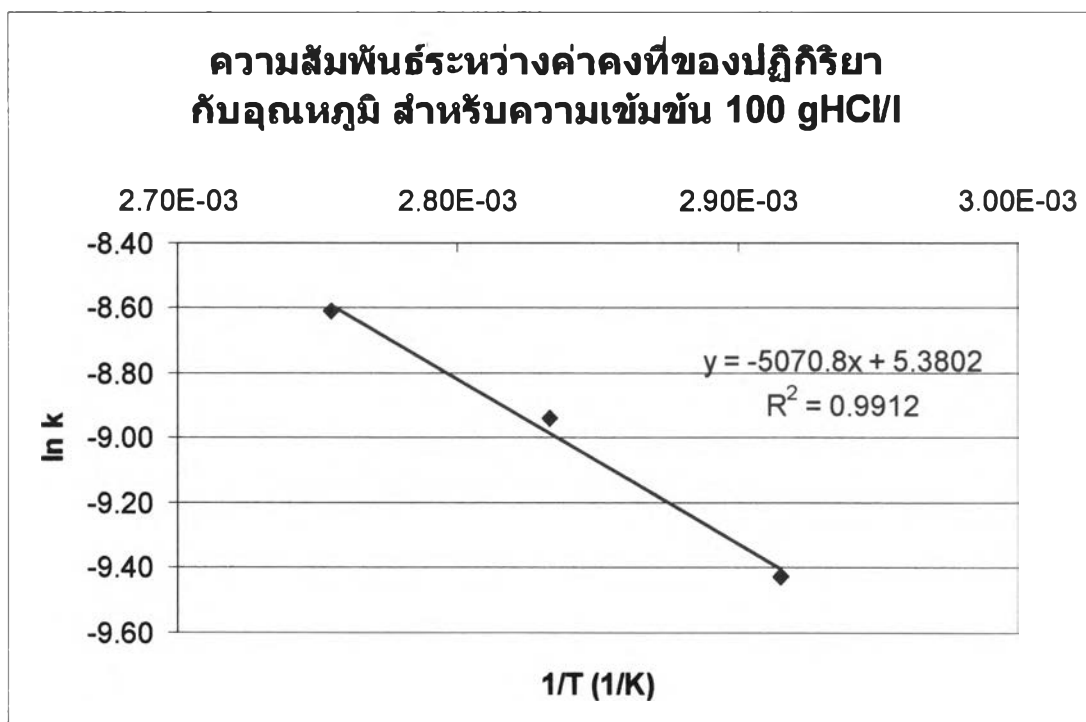
$$k' = 476.85 \cdot \exp\left(-\frac{44589}{RT}\right) \quad (4.19)$$



ภาพที่ 4.51 ค่าคงที่ของปฏิกิริยาแบบแบ่งช่วง หลังการกัดผิวในสารละลาย 100 g HCl/l อุณหภูมิ 80°C



ภาพที่ 4.52 ค่าคงที่ของปฏิกิริยาแบบแบ่งช่วง หลังการกัดผิวในสารละลาย 100 g HCl/l อุณหภูมิ 90°C



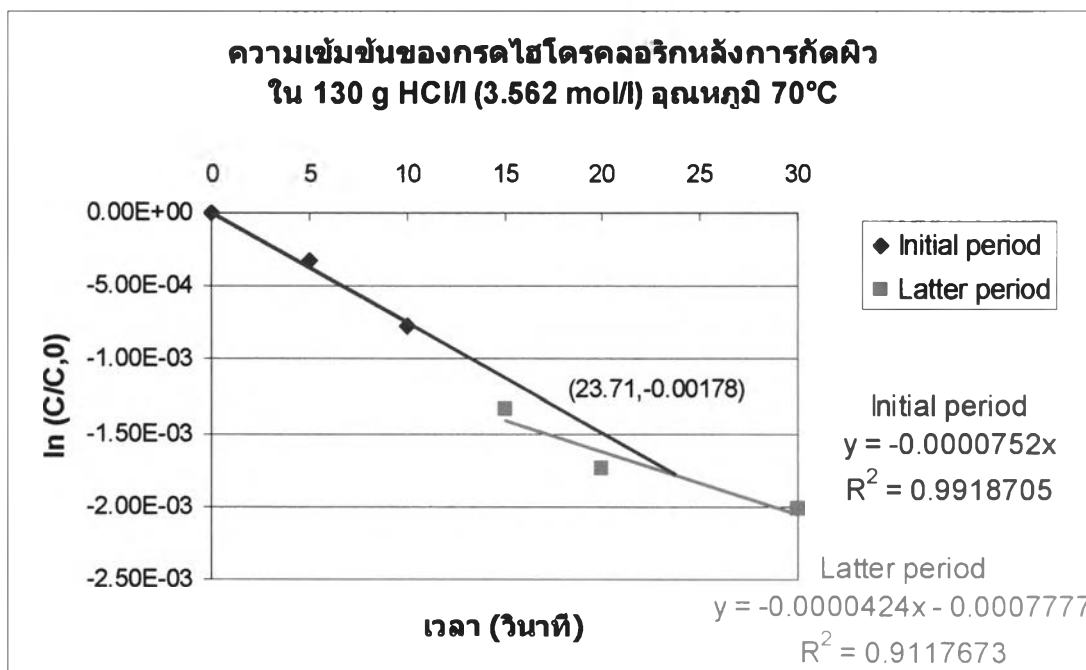
ภาพที่ 4.53 กราฟแบบอาร์เรเนียสใหม่สำหรับสารละลายกรดความเข้มข้น 100 g HCl/I

สำหรับการกีดผิวในสารละลายที่ความเข้มข้น 100 g HCl/I ที่ต้องวิเคราะห์ค่าคงที่ของปฏิกิริยาแบบแบ่งช่วง คือที่อุณหภูมิการกีดผิว 80°C และ 90°C โดยเปรียบเทียบกับภาพที่ 4.44 (ค) การกีดผิวที่อุณหภูมิ 80°C คือ $1.31 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ สำหรับ initial period และ $3.26 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ สำหรับ latter period ปฏิกิริยาทั้งสองช่วงมีจุดตัดที่เวลาการกีดผิว 16.185 วินาที ซึ่งเป็นจุดที่เปลี่ยนปฏิกิริยาหลักในระบบ

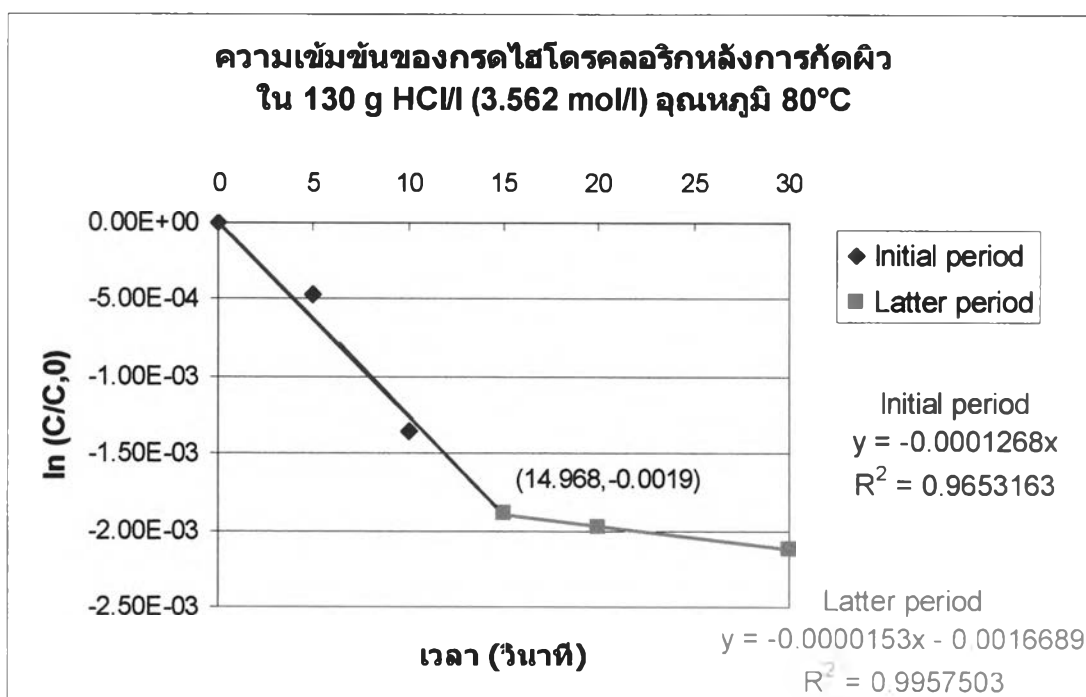
สำหรับอุณหภูมิ 90°C จะได้ค่าคงที่ของปฏิกิริยาใหม่ในช่วง initial period เท่ากับ $1.82 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ และช่วง latter period คือ $3.24 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ เวลาการกีดผิวที่เกิดการเปลี่ยนปฏิกิริยาหลักในระบบคือ 13.965 วินาที แสดงให้เห็นว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้นเพราะเวลาที่เกิดการเปลี่ยนปฏิกิริยาหลักในระบบนั้นลดลง

นำค่าคงที่ของปฏิกิริยาแบบแบ่งช่วงใน initial period ที่ได้ไปหาความสัมพันธ์ตามสมการของอาร์เรเนียส (ภาพที่ 4.53) จะได้ความชันเท่ากับ -5070.8 คิดเป็น activation energy คือ 42,158 J/mol หรือ 10.072 kcal/mol และมีจุดตัดแกนที่ 5.3802 คิดเป็นค่าคงที่เท่ากับ 217.07 แสดงในรูปสมการอาร์เรเนียส

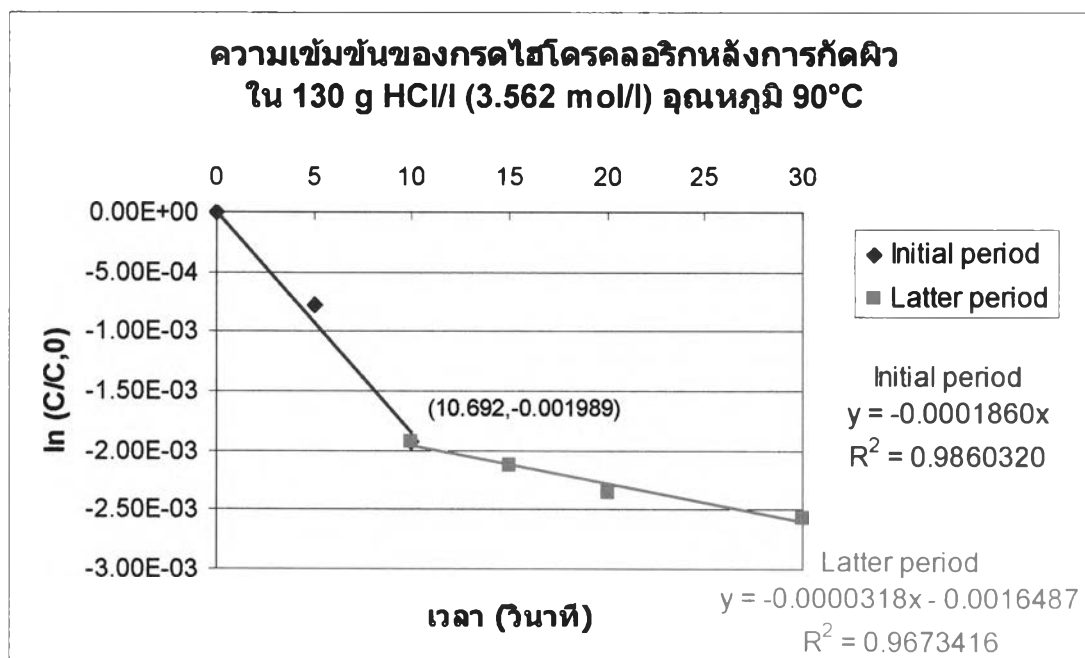
$$k' = 217.07 \cdot \exp\left(-\frac{42158}{RT}\right) \quad (4.20)$$



ภาพที่ 4.54 ค่าคงที่ของปฏิกิริยาแบบแบ่งช่วง หลังการกัดผิวในสารละลาย 130 g HCl/l อุณหภูมิ 70°C



ภาพที่ 4.55 ค่าคงที่ของปฏิกิริยาแบบแบ่งช่วงหลังการกัดผิวในสารละลาย 130 g HCl/l อุณหภูมิ 80°C



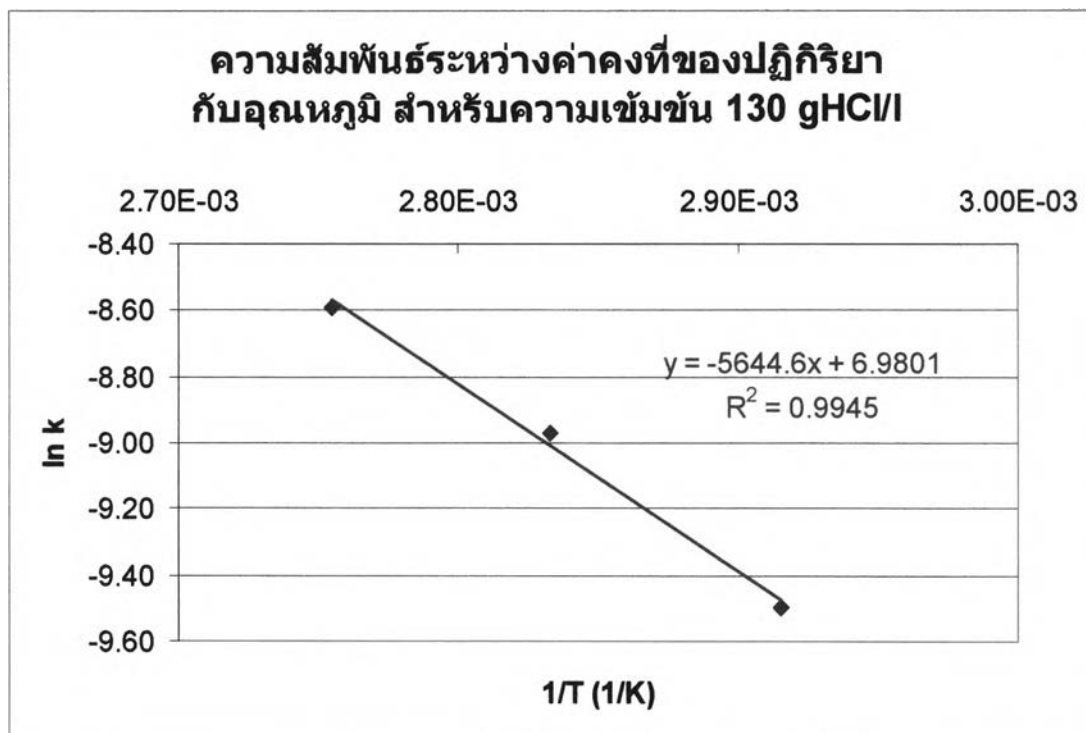
ภาพที่ 4.56 ค่าคงที่ของปฏิกิริยาแบบแบ่งช่วง หลังการกัดผิวในสารละลาย 130 g HCl/l อุณหภูมิ 90°C

การกัดผิวในสารละลาย 130 g HCl/l ต้องวิเคราะห์ค่าคงที่ของปฏิกิริยาใหม่ทั้ง 3 อุณหภูมิ เพราะเมื่อเทียบจากภาพที่ 4.44 (ง) นั้นจุดข้อมูลทั้ง 3 อุณหภูมิเบี่ยงเบนไปจากเส้นที่แสดงค่าคงที่ของปฏิกิริยามาก

อุณหภูมิการกัดผิว 70°C (ภาพที่ 4.54) ค่าคงที่ของปฏิกิริยาช่วง initial period เท่ากับ $7.52 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ และ $4.24 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ สำหรับ latter period จุดเปลี่ยนปฏิกิริยาคือเวลาการกัดผิว 23.71 วินาที เนื่องจากเรากำหนดให้ช่วง initial period สำหรับทุกสภาวะคือเวลาการกัดผิว 10 วินาทีแรก ดังนั้นการหาจุดเปลี่ยนปฏิกิริยาจะลากเส้นต่อจากเวลาการกัดผิว 10 วินาที มาตัดกับช่วง latter period

การกัดผิวที่อุณหภูมิ 80°C ค่าคงที่ของปฏิกิริยาใหม่ที่ได้คือ $1.27 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ สำหรับ initial period และ $1.53 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ สำหรับ latter period จุดตัดของปฏิกิริยาทั้งสองช่วงคือ เวลาการกัดผิว 15 วินาที

ส่วนที่อุณหภูมิ 90°C ช่วง initial period มีค่าคงที่ของปฏิกิริยาเท่ากับ $1.86 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ และช่วง latter period เท่ากับ $3.18 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ เวลาการกัดผิวที่เกิดการเปลี่ยนปฏิกิริยาหลักคือ 10 วินาที (ภาพที่ 4.56)



ภาพที่ 4.57 กราฟแบบอาร์เรเนียสใหม่สำหรับสารละลายกรดความเข้มข้น 130 g HCl/I

เมื่อนำค่าคงที่ของปฏิกิริยาใหม่มาหาความสัมพันธ์ตามสมการอาร์เรเนียสจะได้ดังภาพที่ 4.57 ซึ่งมีความชันเท่ากับ -5644.6 และจุดตัดแกน 6.9801 คิดเป็น activation energy เท่ากับ 46,929 J/mol หรือ 11.211 kcal/mol และค่าคงที่เท่ากับ 1075.03 ดังนั้นจะได้สมการอาร์เรเนียส

$$k' = 1075.03 \cdot \exp\left(-\frac{46929}{RT}\right) \quad (4.21)$$

จากตารางที่ 4.18 นี้จะสังเกตได้ว่าในกรณีของ initial period นั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่าคงที่ของปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น แสดงว่าปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น ส่วนกรณีของ latter period ในการกักผิวที่ความเข้มข้น 70 และ 100 g HCl/I เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่าคงที่ของปฏิกิริยากลับลดลงซึ่งขัดแย้งกับผลการทดลองที่ผ่านมา น่าจะเป็นเพราะชุดข้อมูลที่ใช้วิเคราะห์ไม่พอเพียง หรือมีความเป็นไปได้ว่าในสารละลายมีปริมาณเหล็กเพิ่มมากขึ้น จึงหน่วงปฏิกิริยาในระบบให้ช้าลงเนื่องจากผลของความเข้มข้น ส่วนการกักผิวที่ความเข้มข้น 130 g HCl/I นั้นไม่มีแนวโน้มที่ชัดเจน น่าจะเป็นผลมาจากเหตุผลที่กล่าวไว้

พิจารณา activation energy ในแต่ละความเข้มข้นกรดจะอยู่ในช่วง 9.5 – 11 kcal/mol ดังนั้นปฏิกิริยาในการละลายสเกลออกจึงเป็นปฏิกิริยาแบบ mixed control คือถูกควบคุมโดยการแพร่ของสาร และปฏิกิริยาเคมีบนผิวชิ้นงาน

ตารางที่ 4.19 สรุปค่าคงที่ของปฏิกิริยาใหม่ที่แบ่งปฏิกิริยาเป็นสองช่วง

ความเข้มข้นของสารละลาย กรดไฮโดรคลอริก	ค่าคงที่ของปฏิกิริยา s ⁻¹		
	อุณหภูมิ 70°C	อุณหภูมิ 80°C	อุณหภูมิ 90°C
40 g HCl/l (I)	8.64×10^{-5}	1.41×10^{-4}	1.91×10^{-4}
70 g HCl/l (I)	8.17×10^{-5}	1.07×10^{-4}	1.94×10^{-4}
70 g HCl/l (L)	-	-	5.35×10^{-5}
100 g HCl/l (I)	8.07×10^{-5}	1.31×10^{-4}	1.82×10^{-4}
100 g HCl/l (L)	-	3.26×10^{-5}	3.24×10^{-5}
130 g HCl/l (I)	7.52×10^{-5}	1.27×10^{-4}	1.86×10^{-4}
130 g HCl/l (L)	4.24×10^{-5}	1.53×10^{-5}	3.18×10^{-5}

หมายเหตุ: (I) คือ Initial period และ (L) คือ Latter period

ตารางที่ 4.20 สรุป pickling equation ในช่วง initial period

ความเข้มข้นของสารละลาย กรดไฮโดรคลอริก	pickling equation ที่สภาวะต่างๆ
40 g HCl/l (1.096 mol/l)	$\ln\left(\frac{C_{\text{HCl}}}{1.096}\right) = -163.40 \cdot \exp\left(-\frac{41139}{RT}\right) \cdot t$
70 g HCl/l (1.918 mol/l)	$\ln\left(\frac{C_{\text{HCl}}}{1.918}\right) = -476.85 \cdot \exp\left(-\frac{44589}{RT}\right) \cdot t$
100 g HCl/l (2.740 mol/l)	$\ln\left(\frac{C_{\text{HCl}}}{2.740}\right) = -217.07 \cdot \exp\left(-\frac{42158}{RT}\right) \cdot t$
130 g HCl/l (3.562 mol/l)	$\ln\left(\frac{C_{\text{HCl}}}{3.562}\right) = -1075.03 \cdot \exp\left(-\frac{46929}{RT}\right) \cdot t$

สำหรับปฏิกิริยาช่วง latter period ไม่สามารถหาความสัมพันธ์ตามสมการอาร์เรเนียสได้ เนื่องจากผลที่ได้มีแนวโน้มไม่ชัดเจน รวมทั้งปฏิกิริยาหลักใน latter period นี้เป็นปฏิกิริยาระหว่างเหล็กกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ซึ่งไม่ใช่ปฏิกิริยาที่เราให้ความสำคัญในงานวิจัยนี้ ค่าคงที่ของปฏิกิริยา และสมการกีดผิวในช่วง initial period ที่วิเคราะห์ได้นี้จะนำไปใช้ทำนายการละลายออกของสเกลในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกได้

4.10 การนำค่าคงที่ของปฏิกิริยาไปทำนายผลการกัดผิวชิ้นงาน

ในกระบวนการผลิตจริงการกัดผิวชิ้นงานจะไม่ใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกเพียงความเข้มข้นเดียว เพราะหากต้องการให้สเกลหลุดออกจากชิ้นงานจนหมดโดยสูญเสียเนื้อเหล็กให้น้อยที่สุดจะต้องใช้เวลานาน ไม่เหมาะสมต่อกระบวนการผลิตแบบต่อเนื่อง ดังนั้นถึงกรดในโรงงานจึงใช้สารละลายกรดหลายความเข้มข้นเพื่อลดเวลาการกัดผิวลง และได้คุณภาพผิวชิ้นงานที่ดีสำหรับการกัดผิวในโรงงานของบริษัท สหวิริยาสตีลอินดัสตรี จำกัด (มหาชน) นั้น จะใช้เวลาการกัดผิวในแต่ละถังเพียง 6 วินาที จึงนำสมการ (4.11) มาใช้ร่วมกับค่าคงที่ของปฏิกิริยาในตารางที่ 4.18 และ 4.19 เพื่อยืนยันว่าสมการ และค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่ได้จากงานศึกษาวิจัยนี้สามารถนำไปใช้กับกระบวนการกัดผิวจริงได้

$$\text{จากสมการ (4.11)} \quad \ln\left(\frac{C_{\text{HCl}}}{C_{\text{HCl},0}}\right) = -k't$$

เมื่อแทนค่าเวลาการกัดผิวลงไป จะได้ความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกหลังการกัดผิวสำหรับความเข้มข้นตั้งต้นต่างๆ แล้วคำนวณกลับให้เป็นความหนาของสเกลที่ถูกกำจัดออก โดยใช้วิธีการคำนวณจากภาคผนวก ง ร่วมกับสมการ (4.2) จะได้น้ำหนักของเหล็กออกไซด์

จากน้ำหนักของเหล็กออกไซด์นี้สามารถหาความหนาของชั้นสเกลที่ลดลงหลังการกัดผิวในสภาวะต่างๆได้ โดยใช้ความหนาแน่นของแมกนีไตต์⁽⁶⁾ ซึ่งเท่ากับ 5.18 g/cm^2

$$\text{thickness}(\mu\text{m}) = \text{weight} \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^2} \right] \cdot \frac{1}{\text{density} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right]} \cdot \frac{10^4}{1} \left[\frac{\mu\text{m}}{\text{cm}} \right] \quad (4.22)$$

สำหรับค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่ใช้นั้น จะเลือกใช้ค่าคงที่ของปฏิกิริยาแบบแบ่งช่วง โดยใช้เฉพาะค่าคงที่ของปฏิกิริยา initial period เพราะต้องการทำนายผลการละลายหรือหลุดออกของสเกลระหว่างที่มีวนเหล็กแผ่นผ่านสารละลายกรดไฮโดรคลอริก

การนำค่าคงที่ของปฏิกิริยามาคำนวณจึงแบ่งช่วงเวลาสำหรับการกัดผิวอ้างอิงจากข้อมูลของโรงงาน คือ แบ่งเป็นช่วงละ 6 วินาทีสำหรับแต่ละความเข้มข้นสารละลายกรดไฮโดรคลอริกแทนค่าลงใน pickling equation จากตารางที่ 4.19 จะได้ผลความหนาของสเกลที่ลดลงในสภาวะต่างๆดังตารางที่ 4.20 และเปรียบเทียบกับความหนาของชั้นสเกลจริง (true scale: $9.24 \mu\text{m}$) ที่ตรวจสอบจากภาพตัดขวาง (ภาพที่ 4.58)

ตัวอย่างการคำนวณเพื่อทำนายความหนาของสเกลที่ลดลง

สภาวะการกัดผิว: ความเข้มข้น 40 g HCl/l อุณหภูมิ 70°C

Pickling equation:

$$\ln\left(\frac{C_{\text{HCl}}}{1.096}\right) = -163.40 \cdot \exp\left(-\frac{41139}{RT}\right) \cdot t$$

- แทนค่าอุณหภูมิ 70°C หรือ 343 K

จะได้ว่า $k' = 8.873 \times 10^{-5}$

- แทนค่าเวลาการกัดผิว 6 วินาที แล้วหาความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกหลังการกัดผิวจะได้เท่ากับ 1.095 mol/l คิดเป็นจำนวนโมลในสารละลาย 500 ml เท่ากับ 0.5477 mol นำไปลบออกจากโมลตั้งต้นของสารละลาย

- สารละลายกรด 2 mol ทำปฏิกิริยาเกิดเป็นเหล็กในสารละลาย (Fe content) 1 mol ดังนั้น Fe content ในสารละลายจะเท่ากับ 1.45×10^{-4} mol หรือ 0.00814 กรัม

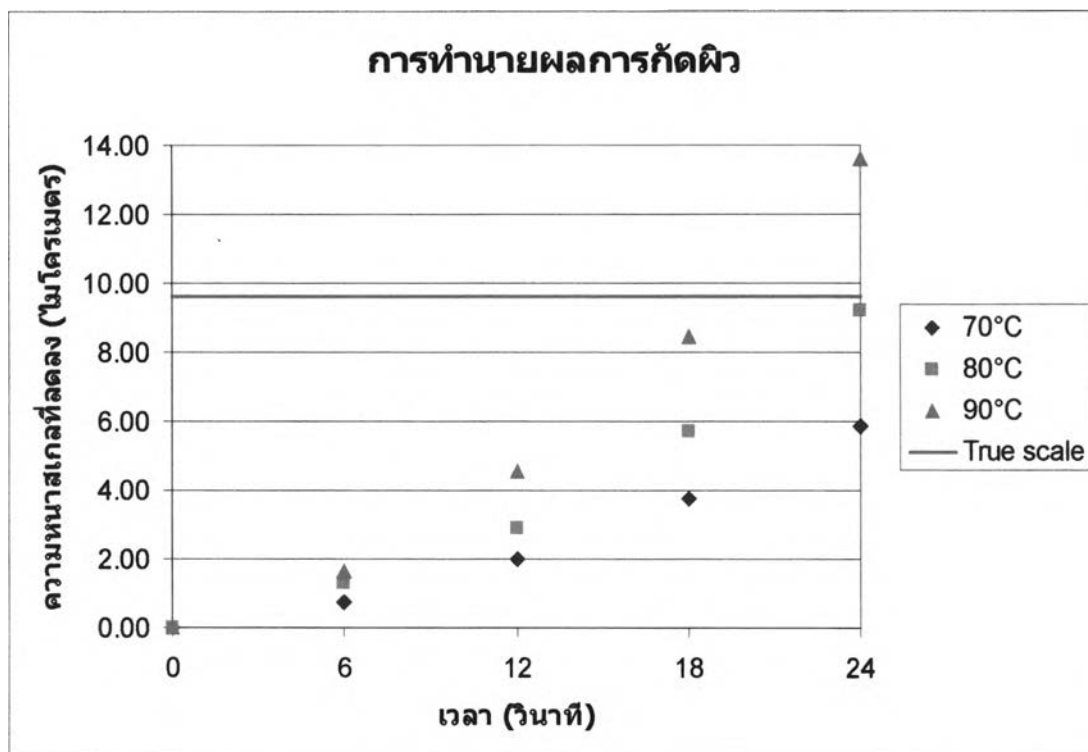
- กำหนดให้สเกลเป็นแมกนีไตต์ทั้งหมดดังนั้นจะหาน้ำหนักของเหล็กออกไซด์ได้เท่ากับ 0.0113 กรัม

- หารด้วยพื้นที่ผิวชิ้นงานเฉลี่ย (28.68 cm^2) และความหนาแน่นของแมกนีไตต์ (5.18 g/cm^3) จะได้เป็นความหนาของสเกลที่ลดลงหลังการกัดผิว $0.77 \text{ }\mu\text{m}$

- สภาวะอื่น ๆ ก็คำนวณเหมือนกัน แต่ใช้ pickling equation ของแต่ละความเข้มข้น

ตารางที่ 4.21 ผลการทำนายการกัดผิวจาก pickling equation

ความเข้มข้น	เวลาการกัดผิว (วินาที)	ความหนาของสเกล (μm)		
		อุณหภูมิ 70°C	อุณหภูมิ 80°C	อุณหภูมิ 90°C
40 g HCl/l	6	0.77	1.29	1.66
70 g HCl/l	6	1.24	1.60	2.90
100 g HCl/l	6	1.75	2.80	3.89
130 g HCl/l	6	2.09	3.52	5.16
ความหนารวม	24	5.85	9.21	13.61



ภาพที่ 4.58 การทำนายผลการกัดผิวจาก pickling equation

จากการทำนายผลการกัดผิวพบว่า เมื่อกำหนดให้ถังกรดแต่ละถังมีอุณหภูมิเท่ากันหมด จะต้องกัดผิวที่อุณหภูมิ 90°C สเกลถึงจะหลุดออกจากชิ้นงานจนหมด แต่ในความเป็นจริงแล้วถังกรดจะมีอุณหภูมิไม่เท่ากันโดยเฉพาะถังแรก (ดูภาคผนวก ก) จะมีอุณหภูมิสูงกว่าถังอื่นๆ เนื่องจากในกระบวนการผลิตของโรงงานนั้นไม่มีระบบ preheater ประกอบกับเวลาที่เหล็กแผ่นอยู่ในถังกรดแต่ละถังเพียง 6 วินาที ทำให้ไม่มีเวลามากพอที่เหล็กแผ่นจะมีอุณหภูมิเท่ากับที่ต้องการ ดังนั้นจึงต้องกำหนดอุณหภูมิให้สูงขึ้น เหล็กแผ่นที่ผ่านสารละลายกรดในถังแรกจะได้มีอุณหภูมิใกล้เคียงกับถังกรดอื่นๆ ถ้ากำหนดให้การกัดผิวที่ความเข้มข้น 40 g HCl/l ใช้อุณหภูมิ 90°C ส่วนความเข้มข้นที่เหลือใช้อุณหภูมิกัดผิวที่ 80°C (อ้างอิงจากของโรงงาน) จะได้ความหนาของสเกลที่ลดลงทั้งหมดเท่ากับ 9.58 μm เมื่อเทียบกับความหนาของสเกลจริงก็จะเห็นว่าสเกลหลุดออกหมด ดังนั้นอุณหภูมิการกัดผิวที่เหมาะสมจึงควรอยู่ระหว่าง 80 - 90°C แต่การกำหนดอุณหภูมินี้ เป็นเพียงการกำหนดอย่างคร่าวๆเท่านั้น เพื่อแสดงให้เห็นผลการทำนายการกัดผิวจาก pickling equation ที่ได้ กระบวนการจริงอุณหภูมิกัดผิวอาจจะคลาดเคลื่อนไปจากนี้บ้าง

ในความเป็นจริงความหนาของสเกลที่เกิดขึ้นบนเหล็กแผ่นแถบรีดร้อนนั้น จะแปรผันไปตามอุณหภูมิกัดผิว อุณหภูมิมี้วนเก็บ และสภาพบรรยากาศขณะมี้วนเก็บ รวมทั้งการเย็นตัวที่

ไม่สม่ำเสมอของเหล็กแผ่น ทำให้ความหนาของสเกลอาจมากหรือน้อยกว่านี้ (9.24 μm) ดังนั้นจึงเกิดปัญหาในการกำจัดสเกลออก

จากข้อจำกัดในการศึกษาวิจัย ทำให้ความเร็วในการกวนสารละลายน้อยกว่าความเร็วที่เหล็กแผ่นจริงผ่านถึงกรดมาก และการกัดผิวจะใช้ความเข้มข้นของสารละลายเพียงความเข้มข้นเดียว ผลการทำนายที่ได้นี้จะแตกต่างจากกระบวนการจริงที่เหล็กแผ่นวิ่งผ่านสารละลายกรดความเข้มข้นต่างๆกันอย่างต่อเนื่อง ถ้าสามารถปรับเปลี่ยนเครื่องมือ หรือวิธีการสำหรับการศึกษาวิจัยจนได้สภาวะที่เหมือนกับกระบวนการจริงแล้ว ก็น่าจะทำให้ได้สมการที่ทำนายผลได้แม่นยำมากขึ้น