

ผลของอะลูมิเนียมต่อการเกิดฟิล์มพาสซีฟของโลหะผสมสังกะสี-อะลูมิเนียม ในน้ำทะเลเทียม

นายธนพัฒน์ แก้วมณีกุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2554

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR) are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

EFFECT OF ALUMINIUM ON THE PASSIVATION OF ZINC-ALUMINIUM ALLOYS
IN ARTIFICIAL SEAWATER

Mr. Tanapat Kaewmaneekul

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Metallurgical Engineering

Department of Metallurgical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลของอะลูมิเนียมต่อการเกิดฟิล์มพาสซีฟของโลหะผสม สังกะสี-อะลูมิเนียม ในน้ำทะเลเทียม
โดย	นายธนพัฒน์ แก้วมณีกุล
สาขาวิชา	วิศวกรรมโลหการ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร. กอบบุญ หล่อทองคำ

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย
เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร. บุญสม เลิศหิรัญวงศ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ชاکกร จารุพิสิฐธร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร. กอบบุญ หล่อทองคำ)

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร. ยุทธนันท์ บุญยงมณีรัตน์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(นาวาโท ดร. พิณัย มุ่งสันติสุข)

ธนพัฒน์ แก้วมณีกุล : ผลของอะลูมิเนียมต่อการเกิดฟิล์มพาสซีฟของโลหะผสมสังกะสี-อะลูมิเนียม ในน้ำทะเลเทียม. (EFFECT OF ALUMINIUM ON THE PASSIVATION OF ZINC-ALUMINIUM ALLOYS IN ARTIFICIAL SEAWATER) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์
 หลัก : รศ. ดร. กอบบุญ หล่อทองคำ, 91 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0% โดยน้ำหนักต่อการเกิดฟิล์มพาสซีฟของโลหะผสมสังกะสี-อะลูมิเนียม ในน้ำทะเลเทียมที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ด้วยวิธีทางไฟฟ้าเคมี ตรวจสอบโครงสร้างและส่วนผสมทางเคมีของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (SEM) และเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ตามลำดับ ผลที่ได้พบว่าอะลูมิเนียมช่วยชะลอการเกิดฟิล์ม ผลจากเส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิคโพลาริเซชันและการวัดค่าความต้านทานเชิงซ้อน (Impedance) พบว่าอะลูมิเนียมช่วยเพิ่มค่าความหนาแน่นกระแสในช่วงเกิดฟิล์มและลดค่าความต้านทานการกัดกร่อนของชั้นฟิล์ม ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์ม็อต-ชอทท์กี (Mott-Schottky) ที่แสดงว่าอะลูมิเนียมช่วยเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าและค่าการเก็บประจุของชั้นฟิล์ม วงจรไฟฟ้าสมมูลที่วิเคราะห์ได้คือ $[R_s(R_{OL}Q_{OL})(R_{IL}Q_{IL})]$ ซึ่งแสดงว่าฟิล์มที่เกิดขึ้นมีสองชั้นได้แก่ ชั้นนอกที่มีลักษณะเป็นรูพรุนและชั้นในที่ยึดติดกับผิวได้ดี

โลหะผสมสังกะสี-อะลูมิเนียมเกิดฟิล์มพาสซีฟในช่วงเวลาแค่ 120-288 ชั่วโมง และเกิดการสลายตัวของฟิล์มพาสซีฟที่เวลาแค่มากกว่า 288 ชั่วโมงขึ้นไป ฟิล์มชั้นในประกอบด้วยสังกะสีออกไซด์ (ZnO) และแกมมาอะลูมิเนียมออกไซด์ไฮดรอกไซด์ (γ -Al(OH)₃) ส่วนฟิล์มชั้นนอกประกอบด้วย สังกะสีไฮดรอกไซด์ (Zn(OH)₂) สังกะสีไฮดรอกไซด์คาร์บอเนต (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆) สังกะสีไฮดรอกไซด์คลอไรด์ (Zn₅(OH)₈Cl₂•H₂O) สังกะสีไฮดรอกไซด์ซัลเฟต (Zn₄SO₄(OH)₆•4H₂O) สังกะสีไฮดรอกไซด์คลอโรซัลเฟต (Zn₁₂(OH)₁₅(SO₄)₃Cl₃•5H₂O) และเบต้าอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ (β -Al(OH)₃) การสลายตัวของฟิล์มพาสซีฟอาจเกิดขึ้นเนื่องจากการลดลงของค่าพีเอช (pH) ของสารละลาย และกลไก “การแทรกซึมของไอออนคลอไรด์”

ภาควิชา.....วิศวกรรมโลหการ..... ลายมือชื่อนิสิต.....
 สาขาวิชา.....วิศวกรรมโลหการ..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา..2554.....

5370250721 : MAJOR METALLURGICAL ENGINEERING

KEYWORDS : Zn-Al alloys / Immersion time / Passivation / Depassivation / Artificial seawater

TANAPAT KAEWMANEEKUL : EFFECT OF ALUMINIUM ON THE PASSIVATION OF ZINC-ALUMINIUM ALLOYS IN ARTIFICIAL SEAWATER. ADVISOR : ASSOC. PROF. GOBBOON LOTHONGKUM, Dr.-Ing., 91 pp.

The effect of Al (0.15, 0.3 and 1.0wt.%) on the passivation of Zn-Al alloys in artificial seawater at 80 °C was investigated by electrochemical measurements, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). It is found that the presence of Al in Zn-Al alloys can retard passivation. The potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements show that Al increases the passive current density and decreases the corrosion resistance of the films, respectively. The Mott-Schottky analysis reveals that Al increases the conductivity and the capacitance of the film. The equivalent circuit model is $[R_s(R_{OL}Q_{OL})(R_{IL}Q_{IL})]$. This model shows that the films consist of two layers: the outer porous and the inner compact layers.

The passivation of Zn-Al alloys occurs when the immersion time is 120-288 h and depassivation occurs when the immersion time is more than 288 h. The inner layer of passive film consists of ZnO and γ -AlOOH. The outer layer of passive film consists of $Zn(OH)_2$, $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 4H_2O$, $Zn_{12}(OH)_{15}(SO_4)_3Cl_3 \cdot 5H_2O$ and β -Al(OH)₃. Depassivation may be due to the decrease of solution pH and the Cl⁻ penetration mechanism.

Department : Metallurgical Engineering Student's Signature

Field of Study : Metallurgical Engineering Advisor's Signature

Academic Year : 2011.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยคำแนะนำและความช่วยเหลือของ รองศาสตราจารย์ ดร. กอบบุญ หล่อทองคำ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ เป็นอย่างสูงที่ท่านได้อบรมสั่งสอน ถ่ายทอดความรู้ ให้คำแนะนำและวิธีการคิดในการแก้ไขปัญหา ที่พบจากงานวิจัย รวมทั้งตรวจสอบวิทยานิพนธ์จนกระทั่งเสร็จสมบูรณ์ ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ชاکกร จารุพิสิฐธร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ อาจารย์ ดร. ยุทธนันท์ บุญยงมณีรัตน์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และนาวาโท ดร. พินัย มุ่งสันติสุข กรรมการสอบ วิทยานิพนธ์ภายนอกมหาวิทยาลัย ที่สละเวลาเพื่อเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์และให้คำแนะนำ ที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัยนี้ ขอขอบพระคุณอาจารย์ที่ภาควิชาวิศวกรรมโลหการทุกท่านที่ให้ความรู้ทั้งในตำราและการใช้ชีวิตประจำวันต่อข้าพเจ้า จนกระทั่งสำเร็จการศึกษาระดับปริญญา มหาบัณฑิต ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมโลหการทุกท่านที่ให้คำแนะนำและอำนวยความสะดวกแก่ข้าพเจ้ามาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณบริษัท ปตท.สำรวจและผลิตปิโตรเลียม จำกัด (มหาชน) ที่ให้ทุนวิจัย ขอขอบพระคุณบริษัท ผาแดงอินดัสทรี จำกัด (มหาชน) และกรมอุทกหารเรือ ที่เชื้อเพื่อวัสดุสำหรับการวิจัย และขอกราบขอบพระคุณบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ได้สนับสนุนทุน 72 พรรษาเพื่ออุดหนุนการศึกษาและทุน 90 ปีจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยเพื่อเป็นทุนวิจัย ให้แก่ข้าพเจ้า

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดามารดาอันเป็นที่เคารพรักของข้าพเจ้าที่คอยให้ กำลังใจ และสนับสนุนด้านการศึกษาโดยตลอด และขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่น้องที่ร่วมศึกษาในระดับปริญญาโทมหาบัณฑิต ที่ให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆ กับข้าพเจ้าเป็นอย่างดีเสมอมา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ	ฎ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	ด
หน่วย	ถ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
2 ทฤษฎีและวรรณกรรมปริทัศน์.....	4
2.1 โลหะสังกะสีและอะลูมิเนียม	4
2.2 การป้องกันแบบแคโทดิก	6
2.3 แอโนดกันกร่อน	7
2.4 การเกิดฟิล์มพาสซีฟ	8
2.5 คุณลักษณะของฟิล์มพาสซีฟ.....	10
2.6 การทดลองทางไฟฟ้าเคมี	11
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	18

บทที่	หน้า
3 ขั้นตอนและวิธีการทดลอง	26
3.1 เครื่องมือและวัสดุที่ใช้ในการทดลอง.....	26
3.2 วิธีการทดลอง	28
3.3 การวิเคราะห์ผลการทดลอง	34
3.4 สรุปขั้นตอนการทดลอง	35
4 ผลการทดลองและการอภิปรายผล.....	36
4.1 โครงสร้างจุลภาค.....	36
4.2 ผลการทดลองทางไฟฟ้าเคมี	37
4.2.1 เส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิคโพลาริเซชัน.....	37
4.2.2 การวัดค่าความต้านทานการกัดกร่อนที่ผิวสัมผัสระหว่างสังกะสีกับ สารละลาย	44
4.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะของฟิล์มพาสซีฟ.....	51
4.3.1 โครงสร้างของฟิล์มพาสซีฟ.....	51
4.3.2 ส่วนผสมทางเคมีของฟิล์มพาสซีฟ	53
4.4 ผลของขนาดเกรน.....	56
4.5 ผลของเวลาแช่.....	56
4.6 ผลของการเติมอะลูมิเนียม	58
4.6.1 การเกิดฟิล์มพาสซีฟ.....	58
4.6.2 การสลายตัวของฟิล์มพาสซีฟและผลของไอออนคลอไรด์	64
5 สรุปผลการทดลอง.....	68
รายการอ้างอิง.....	69

บทที่	หน้า
ภาคผนวก.....	74
ภาคผนวก ก.....	75
ภาคผนวก ข.....	76
ภาคผนวก ค.....	81
ภาคผนวก ง.....	84
ภาคผนวก จ.....	88
ภาคผนวก ฉ.....	90
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	91

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	สมบัติพื้นฐานของสังกะสีและอะลูมิเนียมบริสุทธิ์	4
2.2	แสดงสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของสังกะสีกันก่อน.....	8
2.3	แสดงค่าความต้านทานของสารละลาย (R_s) ค่าความต้านทานของฟิล์มพาสซีฟ (R_f) ค่าการเก็บประจุของฟิล์มพาสซีฟ (Q_f) ค่าความต้านทานของชั้นทวีคูณทางไฟฟ้า (R_H) และค่าการเก็บประจุของชั้นทวีคูณทางไฟฟ้า (Q_H) ของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมแมงกานีส 0.4%โดยน้ำหนัก ในสารละลายไฮเดียม-ไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ค่าพีเอช 12.9.....	19
3.1	ส่วนผลสมทางเคมีของสังกะสีบริสุทธิ์และอะลูมิเนียมบริสุทธิ์ (ทดสอบด้วยวิธีการดูสเปกตรัมจากธาตุที่เปล่งแสงออกมา (Spark Optical Emission Spectroscopy, Spark-OES)).....	26
3.2	ส่วนผลสมทางเคมีของสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0%โดยน้ำหนัก (ทดสอบด้วยวิธีการดูสเปกตรัมจากธาตุที่เปล่งแสงออกมา (Spark-OES) และวิธีการให้ความร้อนแก่ธาตุตัวอย่างเพื่อให้แตกตัวเป็นอะตอมด้วยพลาสมา (ICP))	30
4.1	ค่าศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อน (E_{corr}) ความหนาแน่นกระแสกัดกร่อน (i_{corr}) ค่าเฉลี่ยของความหนาแน่นกระแสในช่วงเกิดฟิล์ม (Average i_{pass}) และค่าความต้านทานการไหลไรเซชันที่ศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อน (R_p at E_{corr}) ที่เวลาแช่ 48, 168, 288, 528 และ 720 ชั่วโมง ของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0%โดยน้ำหนัก.....	43
4.2	ค่าความต้านทานของสารละลาย (R_s) ค่าความต้านทานของชั้นฟิล์ม (R_{OL} , R_{IL}) และค่าการเก็บประจุของชั้นฟิล์ม (Q_{OL} , Q_{IL}) ที่เวลาแช่ 48, 288 และ 720 ชั่วโมง ของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0% โดยน้ำหนัก	50
4.3	แสดงชื่อ สูตรเคมี และตัวย่อของสารประกอบต่างๆ ของสังกะสีและอะลูมิเนียม	55

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1.1	สังกะสีกัณฑ์กร่อน (Zinc Anode) ที่ใช้ป้องกันการกัดกร่อนของเครื่องเก็บน้ำ บนแท่นบงกช.....	2
2.1	สังกะสีกัณฑ์กร่อนน้ำหนัก 10 กิโลกรัมที่ใช้ป้องกันการกัดกร่อนของท่อขนาดใหญ่ บนแท่นขุดเจาะน้ำมัน.....	7
2.2	เส้นกราฟโพลาริเซชัน.....	9
2.3	โครงสร้างสนิมขาวบนผิวของสังกะสี.....	10
2.4	เซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบ 3 ขั้ว.....	12
2.5	จำลองการต่อขั้วอิเล็กโทรดต่างๆ สำหรับการทดลองด้วยวิธีโพเทนชิโอไดนามิกโพลาริเซชัน.....	14
2.6	กราฟไนควิสต์ (Nyquist Plot) และวงจรไฟฟ้าสมมูลที่ผิวสัมผัสระหว่างโลหะกับสารละลาย.....	15
2.7	กราฟโบเด (Bode Plot).....	16
2.8	กราฟมีอด-ชอทท์กีของฟิล์มสังกะสีออกไซด์ ในสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์เข้มข้น 1 โมลาร์.....	17
2.9	เส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกโพลาริเซชัน ของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมแมงกานีส 0.4%โดยน้ำหนัก ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ค่าพีเอช 12.9.....	18
2.10	กราฟไนควิสต์ของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมแมงกานีส 0.4%โดยน้ำหนัก ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ค่าพีเอช 12.9.....	19
2.11	กราฟมีอด-ชอทท์กีของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมแมงกานีส 0.4%โดยน้ำหนัก ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ค่าพีเอช 12.9.....	20
2.12	สเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (XPS) ของ (ก) สังกะสีบริสุทธิ์และ (ข) สังกะสีผสมแมงกานีส 0.4%โดยน้ำหนัก ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ค่าพีเอช 12.9.....	21

ภาพที่	หน้า
2.13	เส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกแอนดิกโพลาริเซชัน ของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมซีเรียม 0.8, 1.5, 3, 4 และ 5% โดยน้ำหนัก ในสารละลายตามมาตรฐาน ASTM D 1384-87 22
2.14	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด ของฟิล์มพาสซีฟบนผิวของสังกะสีผสมซีเรียม 1.5% โดยน้ำหนัก 23
2.15	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าเฉลี่ยของความหนาแน่นกระแสกัดกร่อน (Average J_{corr}) กับเวลาแช่ ของสังกะสีบริสุทธิ์ในสารละลาย NaCl/Na ₂ SO ₄ /NaHCO ₃ /H ₂ O ₂ 24
2.16	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเกิดผลิตภัณฑ์จากการกัดกร่อนต่างๆ บนผิวของสังกะสีกับเวลาที่สัมผัสกับอากาศ..... 25
3.1	ชั่งน้ำหนักสังกะสีและอะลูมิเนียม..... 28
3.2	เทโลหะผสมหลอมเหลวลงในแม่พิมพ์ทรงกระบอก 29
3.3	ชิ้นงานที่ได้จากการตัดด้วยวิธีการกัดเซาะโลหะด้วยตัวนำไฟฟ้า..... 31
3.4	แช่ชิ้นงานสังกะสีในอ่างน้ำ 32
3.5	ชุดทดลองทางไฟฟ้าเคมี..... 33
4.1	โครงสร้างจุลภาคของ (ก) สังกะสีบริสุทธิ์ (ข) สังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15% โดยน้ำหนัก (ค) สังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.3% โดยน้ำหนักและ (ง) สังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก ที่กำลังขยาย 50 เท่า 36
4.2	กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) สำหรับสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก 37
4.3	เส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกโพลาริเซชันของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่ม ที่เวลาแช่ 48 ชั่วโมง 38
4.4	เส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกโพลาริเซชันของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่ม ที่เวลาแช่ 168 ชั่วโมง 38
4.5	เส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกโพลาริเซชันของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่ม ที่เวลาแช่ 288 ชั่วโมง 39
4.6	เส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกโพลาริเซชันของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่ม ที่เวลาแช่ 408 ชั่วโมง 39

ภาพที่	หน้า
4.7	เส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกโพลาริเซชันของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่ม ที่เวลาแช่ 528 ชั่วโมง 40
4.8	เส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกโพลาริเซชันของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่ม ที่เวลาแช่ 720 ชั่วโมง 40
4.9	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสกัดกร่อนกับเวลาแช่ของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0% โดยน้ำหนัก..... 41
4.10	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อนกับเวลาแช่ของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0% โดยน้ำหนัก 42
4.11	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานการโพลาริเซชันที่ศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อนกับเวลาแช่ของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0% โดยน้ำหนัก..... 42
4.12	กราฟในควิสต์ของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่มหลังทำแอนอดิกโพลาริเซชัน ที่เวลาแช่ 48 ชั่วโมง 44
4.13	กราฟในควิสต์ของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่มหลังทำแอนอดิกโพลาริเซชัน ที่เวลาแช่ 288 ชั่วโมง 45
4.14	กราฟในควิสต์ของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่มหลังทำแอนอดิกโพลาริเซชัน ที่เวลาแช่ 720 ชั่วโมง 45
4.15	วงจรไฟฟ้าสมมูล..... 46
4.16	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานของฟิล์มชั้นนอก (R_{OL}) และชั้นใน (R_{IL}) กับเวลาแช่ของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0% โดยน้ำหนัก..... 48
4.17	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเก็บประจุของฟิล์มชั้นนอก (Q_{OL}) และชั้นใน (Q_{IL}) กับเวลาแช่ของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0% โดยน้ำหนัก..... 49
4.18	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (SEM) ของชั้นสนิมขาวบนผิวของ (ก) สังกะสีบริสุทธิ์และ (ข) สังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก หลังทำแอนอดิกโพลาริเซชัน ที่เวลาแช่ 48 ชั่วโมง 52

ภาพที่	หน้า
4.19	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (SEM) ของฟิล์มพาสซีฟบนผิวของ (ก) สังกะสีบริสุทธิ์และ (ข) สังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก หลังทำแอโนดิกโพลาริเซชัน ที่เวลาแช่ 288 ชั่วโมง 52
4.20	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (SEM) ของฟิล์มพาสซีฟที่เกิดการสลายตัวบนผิวของ (ก) สังกะสีบริสุทธิ์และ (ข) สังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก หลังทำแอโนดิกโพลาริเซชัน ที่เวลาแช่ 720 ชั่วโมง 53
4.21	กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) สำหรับฟิล์มพาสซีฟบนผิวของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก หลังทำแอโนดิกโพลาริเซชัน ที่เวลาแช่ 288 ชั่วโมง 54
4.22	กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) สำหรับฟิล์มพาสซีฟที่เกิดการสลายตัวบนผิวของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก หลังทำแอโนดิกโพลาริเซชัน ที่เวลาแช่ 720 ชั่วโมง 55
4.23	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าเฉลี่ยของความหนาแน่นกระแสในช่วงเกิดฟิล์มกับเวลาแช่ ของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0% โดยน้ำหนัก..... 57
4.24	กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) สำหรับฟิล์มพาสซีฟบนผิวของสังกะสีบริสุทธิ์ (ก) ก่อนทำและ (ข) หลังทำแอโนดิกโพลาริเซชัน ที่เวลาแช่ 288 ชั่วโมง 59
4.25	แสดงโครงสร้างแผ่น (Sheet Structure) ของ (ก) สังกะสีไฮดรอกไซด์คาร์บอเนต ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) และ (ข) สังกะสีไฮดรอกไซด์คลอไรด์ ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$) 61
4.26	แสดงภาคตัดขวาง (Cross-section) ของฟิล์มต่างๆ ที่เกิดขึ้นบนผิวของ (ก) สังกะสีบริสุทธิ์ และ (ข) สังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก..... 62
4.27	กราฟม็อต-ชอททกี (Mott-Schottky) ของฟิล์มพาสซีฟบนผิวของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก หลังทำแอโนดิกโพลาริเซชัน ที่เวลาแช่ 168 ชั่วโมง 64
4.28	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพีเอช (pH) ของสารละลายกับเวลาแช่ สำหรับสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก 65

ภาพที่	หน้า
4.29	กราฟม็อต-ชอทท์กี (Mott-Schottky) ของฟิล์มพาสซีฟที่เกิดการสลายตัวบนผิวของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก หลังทำแอโนดิกโพลาริเซชัน ที่เวลาแช่ 720 ชั่วโมง 67
ก.1	แผนภูมิสมมูลสังกะสี-อะลูมิเนียม 75
ข.1	เส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกโพลาริเซชันของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่ม ที่เวลาแช่ 0 ชั่วโมง 76
ข.2	เส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกโพลาริเซชันของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่ม ที่เวลาแช่ 24 ชั่วโมง 76
ข.3	เส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกโพลาริเซชันของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่ม ที่เวลาแช่ 72 ชั่วโมง 77
ข.4	เส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกโพลาริเซชันของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่ม ที่เวลาแช่ 96 ชั่วโมง 77
ข.5	เส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกโพลาริเซชันของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่ม ที่เวลาแช่ 120 ชั่วโมง 78
ข.6	เส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกโพลาริเซชันของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่ม ที่เวลาแช่ 216 ชั่วโมง 78
ข.7	เปรียบเทียบเส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกแอโนดิกโพลาริเซชันของสังกะสีบริสุทธิ์ ที่เวลาแช่ 0-720 ชั่วโมง 79
ข.8	เปรียบเทียบเส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกแอโนดิกโพลาริเซชันของสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15% โดยน้ำหนัก ที่เวลาแช่ 0-720 ชั่วโมง 79
ข.9	เปรียบเทียบเส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกแอโนดิกโพลาริเซชันของสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.3% โดยน้ำหนัก ที่เวลาแช่ 0-720 ชั่วโมง 80
ข.10	เปรียบเทียบเส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกแอโนดิกโพลาริเซชันของสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก ที่เวลาแช่ 0-720 ชั่วโมง 80
ค.1	แสดงวิธีการใช้เทคนิคทาเฟล (Tafel Extrapolation) โดยการกำหนดจุดและลากเส้นตรงตัดกันระหว่างเส้นแคโทดิกและแอโนดิก 81
ค.2	แสดงกราฟเส้นสีดำที่บอกความคลาดเคลื่อนและค่า E_{corr} , i_{corr} และ R_p ที่วิเคราะห์ได้ 82

ภาพที่	หน้า
ง.1	กราฟในควิสท์ของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่มหลังทำแอนดิกโพลาริเซชัน ที่เวลาแช่ 0 ชั่วโมง 84
ง.2	กราฟในควิสท์ของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่มหลังทำแอนดิกโพลาริเซชัน ที่เวลาแช่ 120 ชั่วโมง 84
ง.3	กราฟในควิสท์ของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่มหลังทำแอนดิกโพลาริเซชัน ที่เวลาแช่ 528 ชั่วโมง 85
ง.4	เปรียบเทียบกราฟในควิสท์ของสังกะสีบริสุทธิ์หลังทำแอนดิกโพลาริเซชัน ที่เวลาแช่ 120, 288 และ 528 ชั่วโมง 86
ง.5	เปรียบเทียบกราฟในควิสท์ของสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15%โดยน้ำหนักหลังทำแอนดิกโพลาริเซชัน ที่เวลาแช่ 120, 288 และ 528 ชั่วโมง..... 86
ง.6	เปรียบเทียบกราฟในควิสท์ของสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.3%โดยน้ำหนักหลังทำแอนดิกโพลาริเซชัน ที่เวลาแช่ 120, 288 และ 528 ชั่วโมง..... 87
ง.7	เปรียบเทียบกราฟในควิสท์ของสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0%โดยน้ำหนักหลังทำแอนดิกโพลาริเซชัน ที่เวลาแช่ 120, 288 และ 528 ชั่วโมง..... 87
จ.1	แสดงกราฟในควิสท์ที่ได้จากการทดลอง 88
จ.2	แสดงวงจรไฟฟ้าสมมูลที่วิเคราะห์ได้..... 89

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

b_a	ความชันของเส้นแอนโอดิกจากการลากทาเฟล
b_c	ความชันของเส้นแคโทดิกจากการลากทาเฟล
BZS	สารประกอบเกลือสังกะสีมูลฐาน
C_F	ค่าการเก็บประจุของฟิล์ม
C_{SC}	ค่าการเก็บประจุของชั้นฟิล์มที่มีประจุสะสม
CE	ขั้ววัดกระแสไฟฟ้า
CPE	ค่าที่ใช้แทนค่าการเก็บประจุในกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี
E_{corr}	ค่าศักย์ไฟฟ้ากััดกร่อน
EDM	วิธีการตัดชิ้นงานโดยการกัดเซาะโลหะด้วยตัวนำไฟฟ้า
EIS	วิธีการวัดความต้านทานเชิงซ้อน
GPES4.9	โปรแกรมวิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมี จีพีอีเอส 4.9
i_{corr}	ค่าความหนาแน่นกระแสกััดกร่อน
i_{pass}	ค่าความหนาแน่นกระแสในช่วงเกิดฟิล์ม
ICP	การตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีของชิ้นงานโดยการให้ความร้อนแก่ธาตุตัวอย่างเพื่อให้แตกตัวเป็นอะตอมด้วยพลาสมา
Immersion Time	เวลาแช่
j	ค่าเชิงซ้อน
n	ค่าสัมประสิทธิ์
N_D	ความเข้มข้นของตัวให้อิเล็กตรอนในฟิล์ม
NOVA1.7	โปรแกรมวิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมี โนวา 1.7
OM	กล้องจุลทรรศน์แสง
pH	ค่าพีเอช
Pure Zn	สังกะสีบริสุทธิ์
Q_{IL}	ค่าการเก็บประจุของฟิล์มชั้นใน
Q_{OL}	ค่าการเก็บประจุของฟิล์มชั้นนอก
R_{IL}	ค่าความต้านทานของฟิล์มชั้นใน
R_{OL}	ค่าความต้านทานของฟิล์มชั้นนอก

R_p	ค่าความต้านทานการไหลไอโรเซชัน
R_s	ค่าความต้านทานของสารละลาย
RE	ขั้วอ้างอิง
SCE	ขั้วคาโธดที่อิ่มตัว
SEM	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด
Spark-OES	การตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีของชิ้นงานด้วยวิธีการดูสเปกตรัมจากธาตุที่เปล่งแสงออกมา
WE	ขั้วทำงาน
XRD	เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์
Y_0	ค่าแอดมิตแตนซ์
Zn-0.15Al	สังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15% โดยน้ำหนัก
Zn-0.3Al	สังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.3% โดยน้ำหนัก
Zn-1.0Al	สังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก
ω	ความถี่เชิงมุม
χ^2	ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน

หน่วย

$A\ h\ kg^{-1}$	แอมแปร์ ชั่วโมงต่อกิโลกรัม
$^{\circ}C$	องศาเซลเซียส
g/mol	กรัมต่อโมล
g/cm^3	กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
h	ชั่วโมง
$kg\ A^{-1}\ y^{-1}$	กิโลกรัมต่อแอมแปร์ ปี
$S\ cm^{-2}\ s^n$	ซีเมนต์ วินาที ⁿ ต่อตารางเซนติเมตร n เป็นค่าสัมประสิทธิ์ มีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 1
V	โวลต์
$w\ m^{-1}\ K^{-1}$	วัตต์ต่อเมตร เคลวิน
$\mu A\ cm^{-2}$	ไมโครแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร
$\Omega\ cm^2$	โอห์ม ตารางเซนติเมตร

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ในปัจจุบันอุตสาหกรรมปิโตรเลียมเป็นอุตสาหกรรมที่มีการเจริญเติบโตอย่างสูงและมีความสำคัญต่อประเทศไทยเป็นอย่างมาก แต่เนื่องจากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไวไฟและเป็นอันตราย การคำนึงถึงความปลอดภัยในกระบวนการผลิตและการขนส่งจึงเป็นเรื่องสำคัญอย่างมาก ดังเช่นที่แท่นขุดเจาะปิโตรเลียมบงกช ของบริษัท ปตท.สำรวจและผลิตปิโตรเลียม จำกัด (มหาชน) ที่มีการขุดเจาะปิโตรเลียมปริมาณมหาศาลต่อวัน ภายหลังจากขุดเจาะ น้ำทะเลที่มีปิโตรเลียมเป็นส่วนประกอบจากหลุมผลิตที่อยู่ใต้ทะเลจะถูกส่งไปยังอุปกรณ์การผลิตต่างๆบนตัวแท่นผ่านทางท่อ (Pipe) เมื่อถึงตัวแท่น มีการแยกปิโตรเลียมออกจากน้ำทะเลด้วยเครื่องแยก (Test Separator) ส่วนน้ำทะเลจะถูกส่งไปยังเครื่องเก็บน้ำ (Sump Tank) ที่ผลิตขึ้นโดยใช้เหล็กกล้าคาร์บอน (Carbon Steel) และมีการติดตั้งแอโนดกันกร่อน (Sacrificial Anode) เป็นโลหะสังกะสี (Zinc) เพื่อป้องกันการกัดกร่อน ดังแสดงในภาพที่ 1.1 เรียกว่าการป้องกันแบบแคโทดิก (Cathodic Protection) [1] การป้องกันด้วยวิธีนี้พบปัญหาสังกะสีเกิดฟิล์มพาสซีฟ [2] ทำให้ศักย์ไฟฟ้าของสังกะสีสูงกว่าเหล็กกล้าคาร์บอน (เกิดการเปลี่ยนขั้วทางไฟฟ้าเคมี) จึงส่งผลให้เครื่องเก็บน้ำกลายเป็นขั้วแอโนดและเกิดปัญหาถูกกัดกร่อนแทน

จากงานวิจัยก่อนหน้า [3] พบว่าสังกะสีเกรดมาตรฐาน (Standard Grade) ใช้เวลาประมาณ 16 ชั่วโมง จึงเริ่มเกิดฟิล์มพาสซีฟที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส และสังกะสีเกรดบริสุทธิ์ (Pure Grade) ใช้เวลาประมาณ 72 ชั่วโมง จึงเริ่มเกิดฟิล์มพาสซีฟที่อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียส ในน้ำทะเลเทียม ซึ่งถือว่าใช้เวลาค่อนข้างน้อย ดังนั้นการหาวิธีป้องกันไม่ให้สังกะสีเกิดฟิล์มพาสซีฟจึงมีความสำคัญเป็นอย่างมาก และเนื่องจากสังกะสีทั้งสองเกรดมีธาตุที่เป็นมลทิน (Impurity) คล้ายคลึงกันได้แก่อะลูมิเนียม (Al) เหล็ก (Fe) ตะกั่ว (Pb) ทองแดง (Cu) แคดเมียม (Cd) แต่มีปริมาณแตกต่างกัน การศึกษาอิทธิพลของธาตุเหล่านี้ที่มีผลต่อการเกิดฟิล์มพาสซีฟบนผิวสังกะสีจึงน่าจะเป็นวิธีที่ช่วยแก้ปัญหาได้ในระดับหนึ่ง และจากข้อมูลเบื้องต้นพบว่าการเติมอะลูมิเนียมช่วยชะลอการเกิดฟิล์มได้ เนื่องจากช่วยทำให้การละลายของสังกะสีสม่ำเสมอมากขึ้นจึงช่วยลดโอกาสการตกตะกอนเป็นสารประกอบของแข็งปกคลุมผิวได้ [4] ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาถึงผลของอะลูมิเนียมต่อการเกิดฟิล์มพาสซีฟของโลหะผสมสังกะสี-อะลูมิเนียม ในน้ำทะเลเทียม



ภาพที่ 1.1 สังกะสีกันกร่อน (Zinc Anode) ที่ใช้ป้องกันการกัดกร่อนของเครื่องเก็บน้ำ บนแท่นบงกช

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 ศึกษาผลของปริมาณอะลูมิเนียมต่อการเกิดฟิล์มพาสซีฟ
- 1.2.2 หาระยะเวลาที่เริ่มเกิดฟิล์มพาสซีฟ
- 1.2.3 ศึกษาความต้านทานการกัดกร่อนที่ผิวสัมผัสระหว่างสังกะสีกับสารละลาย

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.3.1 วัสดุที่ศึกษา ได้แก่ สังกะสีบริสุทธิ์ สังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0% โดยน้ำหนัก
- 1.3.2 สารละลายเป็นน้ำทะเลเทียมตามมาตรฐาน ASTM D1141 [5]
- 1.3.3 แชนจ์งานในน้ำทะเลเทียม ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 0, 24, 48, 72, 96, 120, 168, 216, 288, 408, 528 และ 720 ชั่วโมง
- 1.3.4 วัดเส้นกราฟโพลาไรเซชัน (Polarization Curves) ด้วยวิธีโพเทนชิโอดนามิคโพลาไรเซชัน (Potentiodynamic Polarization) และวัดค่าความต้านทานการกัดกร่อนที่

ผิวสัมผัสระหว่างสังกะสีกับสารละลายด้วยวิธีการวัดความต้านทานเชิงซ้อน (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

1.3.5 ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แสง (Optical Microscope, OM)

1.3.6 ตรวจสอบโครงสร้างของฟิล์มพาสซีฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (Scanning Electron Microscope, SEM)

1.3.7 ตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีของฟิล์มพาสซีฟด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ทำให้ทราบปริมาณอะลูมิเนียมระดับหนึ่ง ที่มีผลต่อการเกิดฟิล์มพาสซีฟ



1.4.2 ทำให้ทราบว่าเวลานานเท่าใด ที่สังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียมเริ่มเกิดฟิล์มพาสซีฟ และเวลานานเท่าใดที่ฟิล์มดังกล่าวเริ่มเกิดการสลายตัว

1.4.3 เป็นข้อมูลเบื้องต้นสำหรับการเลือกใช้สังกะสีกันกร่อน ที่สามารถป้องกันหรือชะลอการเกิดฟิล์มพาสซีฟได้

บทที่ 2 ทฤษฎีและวรรณกรรมปริทัศน์

2.1 โลหะสังกะสีและอะลูมิเนียม

ตารางที่ 2.1 สมบัติพื้นฐานของสังกะสีและอะลูมิเนียมบริสุทธิ์ [6]

ชื่อ, สัญลักษณ์	สังกะสี (Zinc), Zn	อะลูมิเนียม (Aluminium), Al
ลักษณะทางกายภาพ		
จุดหลอมเหลว	420 °C	660.4 °C
จุดเดือด	906 °C	2494 °C
มวลอะตอม	65.38 g/mol	26.98 g/mol
โครงสร้างผลึก ที่ 25 °C	Hexagonal Close-Packed (HCP)	Face-Centered Cubic (FCC)
ความหนาแน่น ที่ 25 °C	7.133 g/cm ³	2.699 g/cm ³
การนำไฟฟ้า เปรียบเทียบกับทองแดง (100%)	28.27%	65-66%
การนำความร้อน ที่ 25 °C	113 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	247 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹

2.1.1 สังกะสี (Zinc)

สังกะสีเป็นโลหะที่เปราะและมีอัตราการยึดตัวน้อย นำความร้อนและนำไฟฟ้าได้ดีระดับหนึ่ง ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ง่ายแล้วเกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ที่เป็นพิษ สังกะสีเมื่ออยู่ในสภาพแวดล้อมที่มีการไหลตัวที่ดีแต่มีข้อเสียที่ระเหยได้ง่ายเนื่องจากจุดเดือดต่ำ ส่วนมากนิยมนำมาใช้เป็นโลหะกันกร่อน (Sacrificial Metal) [7] สำหรับการป้องกันแบบแคโทดิก (Cathodic Protection) ของเหล็กกล้าในอุตสาหกรรมการต่อเรือ ปิโตรเลียมและอุตสาหกรรมอื่นๆ ที่ต้องสัมผัสน้ำทะเล เนื่องจากเกิดการกัดกร่อนได้ง่าย นอกจากนี้ยังใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิวโลหะเพื่อป้องกันสนิมโดยนำสังกะสีมาเคลือบบนเหล็กกล้าเรียกว่า เหล็กกล้าชุบสังกะสี (Galvanized Steel)

2.1.2 อะลูมิเนียม (Aluminium)

อะลูมิเนียมเป็นโลหะที่อ่อนและเบา มีลักษณะไม่เป็นเงา นำความร้อนและนำไฟฟ้าได้ดี เกิดออกซิเดชัน (Oxidation) ได้ง่ายเมื่อสัมผัสกับอากาศ อะลูมิเนียมไม่เป็นพิษ ไม่เป็นแม่เหล็ก และไม่เกิดประกายไฟ ในธรรมชาติอะลูมิเนียมพบอยู่ในรูปของแร่บอกไซต์ (Bauxite) เป็นหลัก มีการใช้อะลูมิเนียมในอุตสาหกรรมหลายประเภทเพื่อสร้างผลิตภัณฑ์ต่างๆ มากมาย เช่น การขนส่ง อากาศยาน งานก่อสร้าง เครื่องจักรกล ฯลฯ นอกจากนี้ยังนิยมนำมาใช้เป็นโลหะกันกร่อน เช่นเดียวกับสังกะสี โดยใช้ติดกับเหล็กกล้าในอุตสาหกรรมแท่นขุดเจาะน้ำมัน การต่อเรือ เนื่องจากเกิดการกัดกร่อนได้ง่าย

สำหรับการใช้งานสังกะสีเป็นแอโนดกันกร่อนที่อุณหภูมิสูงกว่า 50-60 องศาเซลเซียส มักพบปัญหา ดังนี้ [8, 9]

- 1 เกิดฟิล์มพาสซีฟ (Passivation)
- 2 เกิดการแตกหักเนื่องจากแรงทางกล (Mechanical Fragmentation)

จึงนิยมเติมธาตุผสมหลายชนิด เช่น อะลูมิเนียม (Al) ตะกั่ว (Pb) ซิลิคอน (Si) และแคดเมียม (Cd) เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพการใช้งานของแอโนด [10] ดังนี้

- 1 ป้องกันการเกิดฟิล์มพาสซีฟ
- 2 ช่วยปรับปรุงสมบัติทางกล
- 3 ช่วยทำให้เกิดการละลายของสังกะสีที่สม่ำเสมอมากขึ้น

4 ช่วยยืดอายุการใช้งาน

ถ้าสังกะสีมีปริมาณหลักเกินกว่า 0.0014% โดยน้ำหนัก อาจทำให้สังกะสีเกิดฟิล์มพาสซีฟที่ผิวบางบริเวณ เนื่องจากเหล็กจะจับกับสังกะสีและเกิดการตกตะกอนเป็นสารประกอบเชิงโลหะที่ไม่ต่อเนื่อง (Discrete Intermetallic Compound) คือ FeZn_{13} [11] ส่งผลให้เกิดการกัดกร่อนเฉพาะที่ (Localized Corrosion) แทนที่จะเป็นการกัดกร่อนแบบสม่ำเสมอและทำให้ประสิทธิภาพการใช้งานแอโนดลดลง จึงมีการเติมอะลูมิเนียมในสังกะสีเพื่อให้อะลูมิเนียมจับกับเหล็กเกิดเป็นสารประกอบเชิงโลหะ [1] ที่มีความเสถียรน้อยกว่า FeZn_{13} ดังนั้นจึงช่วยลดผลของการกัดกร่อนเฉพาะที่ได้ โดยทั่วไปนิยมเติมอะลูมิเนียมเพื่อช่วยให้การละลายของสังกะสีสม่ำเสมอมากขึ้น [4] ดังนั้นจึงมีการคิดค้นสังกะสีกันกร่อน (Zinc Anode) ที่มีการเติมอะลูมิเนียมและธาตุผสมอื่นๆ ขึ้นมา ตัวอย่างเช่น โลหะผสมสังกะสี-อะลูมิเนียม-แมกนีเซียมที่ผ่านการทดสอบใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่า 50 องศาเซลเซียส แล้วพบว่าช่วยชะลอการเกิดฟิล์มได้ [9] โลหะผสมสังกะสี-อะลูมิเนียม-แคดเมียมก็ช่วยชะลอการเกิดฟิล์มได้แต่เกิดปัญหาการแตกหักตามขอบเกรน (Intergranular Decohesion) [10]

2.2 การป้องกันแบบแคโทดิก

เป็นวิธีทำให้โลหะที่ต้องการป้องกันการกัดกร่อนเป็นแคโทดทางไฟฟ้าเคมี โดยทำให้เกิดแคโทดิกโพลาไรเซชัน (Cathodic Polarization) ที่ผิวของโลหะนั้นอยู่ตลอดเวลา [7]

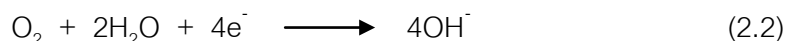
ตัวอย่างเช่น

การกัดกร่อนของเหล็กในน้ำที่มีอากาศหรือออกซิเจน เกิดปฏิกิริยาดังนี้

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน



ปฏิกิริยารีดักชัน



ถ้าไม่ต้องการให้เกิดปฏิกิริยาที่ (2.1) คือไม่ต้องการให้ปฏิกิริยามีสมดุลไปทางขวา ก็ต้องทำให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับหรือให้เกิดสมดุลไปทางซ้าย [12] นั่นคือทำให้เกิดแคโทดิกโพลาไรเซชันโดยการให้อิเล็กตรอนแก่เหล็กตลอดเวลา และมากเกินพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในน้ำและเกิดไฮดรอกไซด์ขึ้นตามปฏิกิริยาที่ (2.2)

การป้องกันแบบแคโทดิกมี 2 วิธี ดังนี้ [12]

- 1 ใช้โลหะอีกตัวที่มีศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่ามาจับคู่กับโลหะที่ต้องการป้องกันเพื่อเป็นแอโนดและจ่ายอิเล็กตรอนให้ เรียกวิธีนี้ว่าการใช้แอโนดกันกร่อน (Sacrificial Anode)
- 2 วิธีที่ใช้โลหะที่เสถียรเป็นแอโนดแล้วให้อิเล็กตรอนหรือใช้เรกติไฟเออร์ (Rectifier) เป็นตัวป้อนกระแสจากแหล่งจ่ายภายนอก เรียกวิธีนี้ว่าการใช้กระแสอัด (Impressed Current)

การป้องกันแบบแคโทดิกนิยมใช้ป้องกันการกัดกร่อนสำหรับโครงสร้างขนาดใหญ่ เช่น เรือ สะพาน ท่อขนส่งน้ำมัน แท่นขุดเจาะน้ำมัน ฯลฯ

2.3 แอโนดกันกร่อน

โดยทั่วไป โลหะที่ใช้เป็นแอโนดกันกร่อนต้องมีศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อน (Corrosion Potential) ต่ำกว่าโลหะที่จะป้องกัน โดยติดเข้ากันเพื่อให้เป็นคู่อิเล็กตรอนและทำให้แอโนดเกิดการกัดกร่อนแทน ในคู่อิเล็กตรอนของโลหะต่างชนิดกัน กระแสอิเล็กตรอนจะป้องกันโลหะที่เป็นแคโทด ส่วนโลหะที่เป็นแอโนดจะเกิดการสลายและจ่ายอิเล็กตรอนให้แก่แคโทด โลหะที่นิยมใช้เป็นแอโนดกันกร่อนได้แก่ สังกะสี อะลูมิเนียม และแมกนีเซียม แต่สังกะสีมักนิยมใช้ป้องกันการกัดกร่อนของท่อหรือโครงสร้างขนาดใหญ่ที่ต้องสัมผัสกับน้ำทะเล มีน้ำหนักตั้งแต่ 2-30 กิโลกรัม ดังแสดงในภาพที่ 2.1



ภาพที่ 2.1 สังกะสีกันกร่อนน้ำหนัก 10 กิโลกรัมที่ใช้ป้องกันการกัดกร่อนของท่อขนาดใหญ่บนแท่นขุดเจาะน้ำมัน

ตารางที่ 2.2 แสดงสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของสังกะสีกัณฑ์ก่อน [1, 13]

สมบัติ	สังกะสี
ศักย์ไฟฟ้ากัณฑ์ก่อน (V vs. Cu/CuSO ₄)	-1.15
ความจุกระแส (A h kg ⁻¹)	810
ประสิทธิภาพ (%)	90-99
ความหมดเปลือง (kg A ⁻¹ y ⁻¹)	10.7

เปรียบเทียบข้อดี-ข้อเสียของแอโนดกัณฑ์ก่อน [14] มีดังนี้

ข้อดี

- 1 เป็นระบบที่ไม่ใช้กระแสไฟฟ้า
- 2 ง่ายต่อการติดตั้ง และต้นทุนค่าติดตั้งไม่สูง
- 3 ค่าซ่อมบำรุงไม่แพง

ข้อเสีย

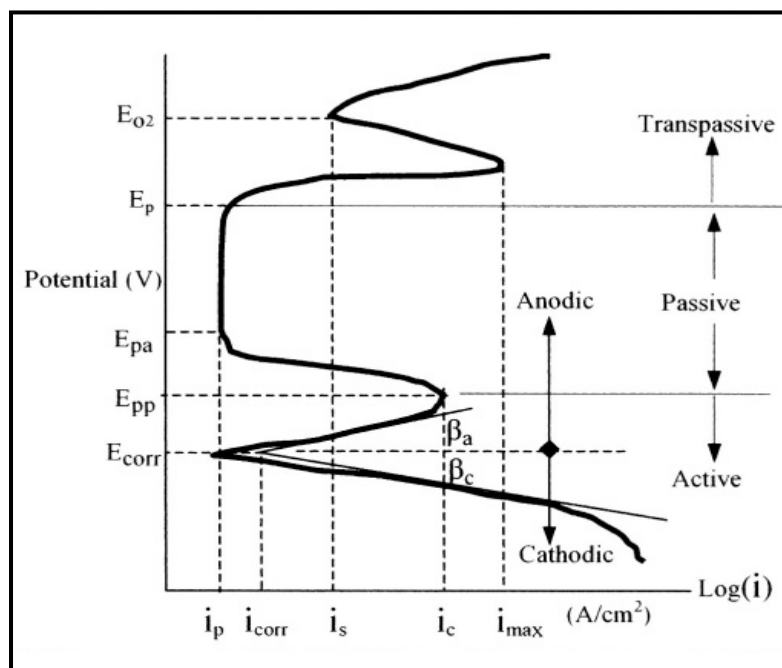
- 1 มีอายุการใช้งานที่จำกัด
- 2 สิ้นเปลืองเนื้อที่การติดตั้ง

2.4 การเกิดฟิล์มพาสซีฟ

การเกิดฟิล์มพาสซีฟเป็นกลไกทางไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นบริเวณผิวสัมผัสระหว่างโลหะกับสารละลาย (Metal/Solution Interface) ฟิล์มที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นสารประกอบของแข็งที่ไม่ละลายน้ำ (Insoluble Solid Compound) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์จากการกัดกร่อน (Corrosion Product) ที่เกิดขึ้นบนผิวแล้วช่วยยับยั้งการกัดกร่อนหรือการละลายของโลหะได้ โลหะที่เกิดฟิล์มได้คือโลหะที่มีสมบัติแอทีฟ-พาสซีฟ (Active-Passive) [12] ซึ่งทราบได้จากเส้นกราฟโพลาริเซชัน (Polarization Curve) ดังแสดงในภาพที่ 2.2 โดยทั่วไปการเกิดฟิล์มพาสซีฟแบ่งออกเป็น 2 ประเภทหลักๆ ดังนี้ [15]

- 1 ฟิล์มที่เกิดจากการทำแอโนดิกโพลาริเซชัน (Anodic Polarization) เรียกว่าแอโนดิก-พาสซีเวชัน (Anodic Passivation)

2 พิล์มที่เกิดจากการทำปฏิกิริยากับสารออกซิไดซ์ (Oxidizing Agent) ในสารละลาย เรียกว่าการเกิดฟิล์มได้เองตามธรรมชาติ (Spontaneous Passivation)



ภาพที่ 2.2 เส้นกราฟโพลาริเซชัน [16]

ค่าความหนาแน่นกระแสและศักย์ไฟฟ้าที่จุดต่างๆ จากภาพที่ 2.2 สรุปไว้ดังนี้

i_{corr} = ความหนาแน่นกระแสกัดกร่อน (Corrosion Current Density)

E_{corr} = ศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อน (Corrosion Potential)

i_p = ความหนาแน่นกระแสในช่วงเกิดฟิล์ม (Passive Current Density)

E_{pa} = ศักย์ไฟฟ้าในช่วงเกิดฟิล์ม (Passive Potential)

i_c = ความหนาแน่นกระแสที่เริ่มเกิดฟิล์ม (Critical Current Density)

E_{pp} = ศักย์ไฟฟ้าที่เริ่มเกิดฟิล์ม (Primary Passive Potential)

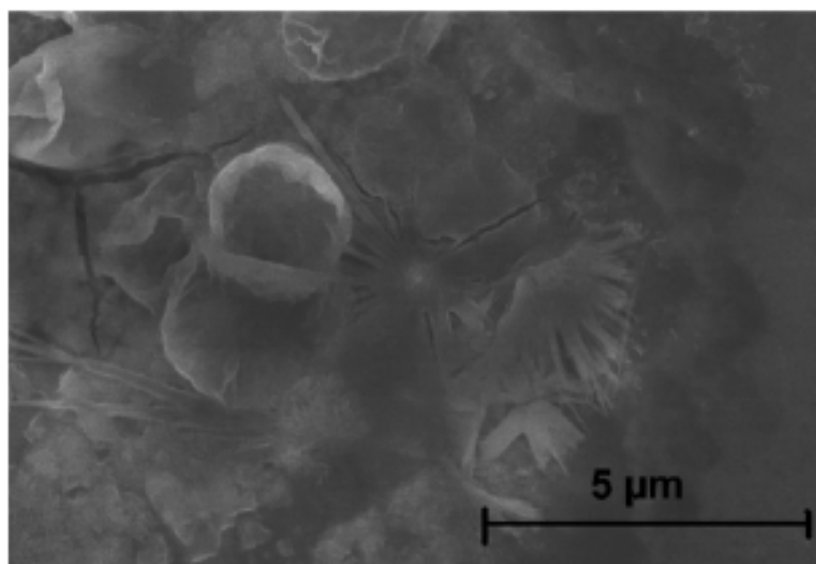
E_p = ศักย์ไฟฟ้าที่ฟิล์มแตกแล้วทำให้เกิดการกัดกร่อนแบบรูเข็ม (Pitting Potential)

i_{max} = ความหนาแน่นกระแสสูงสุด (Maximum Current Density)

i_s = ความหนาแน่นกระแสที่เกิดฟิล์มครั้งที่สอง (Secondary Current Density)

2.5 คุณลักษณะของฟิล์มพาสซีฟ

โดยปกติ สังกะสีเป็นโลหะที่ไม่เกิดฟิล์มพาสซีฟแต่ก็ขึ้นอยู่กับสภาวะแวดล้อมด้วย ตัวอย่างเช่น ในบรรยากาศตามแนวชายฝั่งทะเลหรือตามแหล่งอุตสาหกรรม พบว่าสังกะสีมีฟิล์มเกิดขึ้นที่ผิว [17] แล้วทำให้อัตราการกัดกร่อนลดลง ฟิล์มที่พบมีลักษณะเป็นสารประกอบหลากหลายชนิด เช่น สังกะสีออกไซด์ (ZnO) สังกะสีไฮดรอกไซด์ ($Zn(OH)_2$) สังกะสีคลอไรด์ ($ZnCl_2$) สังกะสีซัลเฟต ($ZnSO_4$) และสังกะสีคาร์บอเนต ($ZnCO_3$) ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างไอออนสังกะสี (Zn^{2+}) ที่ละลายออกมาจากปฏิกิริยาการกัดกร่อนกับไอออนลบจากสิ่งแวดล้อม ได้แก่ O^{2-} , OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} และ CO_3^{2-} ตามลำดับ ตามธรรมชาติแล้วฟิล์มที่เกิดขึ้นบนผิวของสังกะสีรู้จักกันในชื่อของสนิมขาว (White Rust) [18, 19] เป็นฟิล์มที่มีลักษณะเป็นชั้นที่ค่อนข้างหนาและยึดเกาะกับผิวได้ไม่ดีตามที่แสดงในภาพที่ 2.3 ซึ่งประกอบไปด้วยสังกะสีออกไซด์ สังกะสีไฮดรอกไซด์ และสังกะสีไฮดรอกไซด์คาร์บอเนต ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) [20]



ภาพที่ 2.3 โครงสร้างสนิมขาวบนผิวของสังกะสี [19]

อย่างไรก็ตามลักษณะทางกายภาพของฟิล์มพาสซีฟนั้นขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง เช่น สิ่งแวดล้อม อุณหภูมิ เวลา ฯลฯ ซึ่งส่งผลต่อส่วนผสมทางเคมีและโครงสร้างของฟิล์ม จากเหตุผลดังกล่าวจึงมีการศึกษาคุณลักษณะของฟิล์มด้วยวิธีที่หลากหลาย แต่โดยทั่วไปมี 2 วิธีหลักๆ ดังนี้ [21, 22]

1. วิธีตรวจสอบภายนอก (Ex-situ Technique) คือวิธีวิเคราะห์ฟิล์มบนผิวของโลหะหลังจากนำออกจากสารละลาย (วิเคราะห์ภายหลังการทดลองทางไฟฟ้าเคมี) ได้แก่

- วิธีการศึกษาสเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์
(X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)
 - วิธีการศึกษาสเปกตรัมของอนุภาคออเจียเล็กตรอน
(Auger Electron Spectroscopy, AES)
 - วิธีวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์
(X-Ray Diffraction, XRD)
 - วิธีการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด
(Scanning Electron Microscopy, SEM)
 - วิธีการใช้กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม
(Atomic Force Microscopy, AFM)
2. วิธีตรวจสอบภายใน (In-situ Technique) คือวิธีวิเคราะห์ฟิล์มบนผิวของโลหะขณะอยู่ในสารละลาย (วิเคราะห์ขณะทดลองทางไฟฟ้าเคมี) ได้แก่
- วิธีวิเคราะห์โดยใช้หลักการทางแสง
(Ellipsometry)
 - วิธีวิเคราะห์การตอบสนองของความถี่
(Frequency Response Analysis, FRA)

2.6 การทดลองทางไฟฟ้าเคมี [12]

เซลล์ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical Cell) มีองค์ประกอบหลัก 4 อย่าง ดังนี้

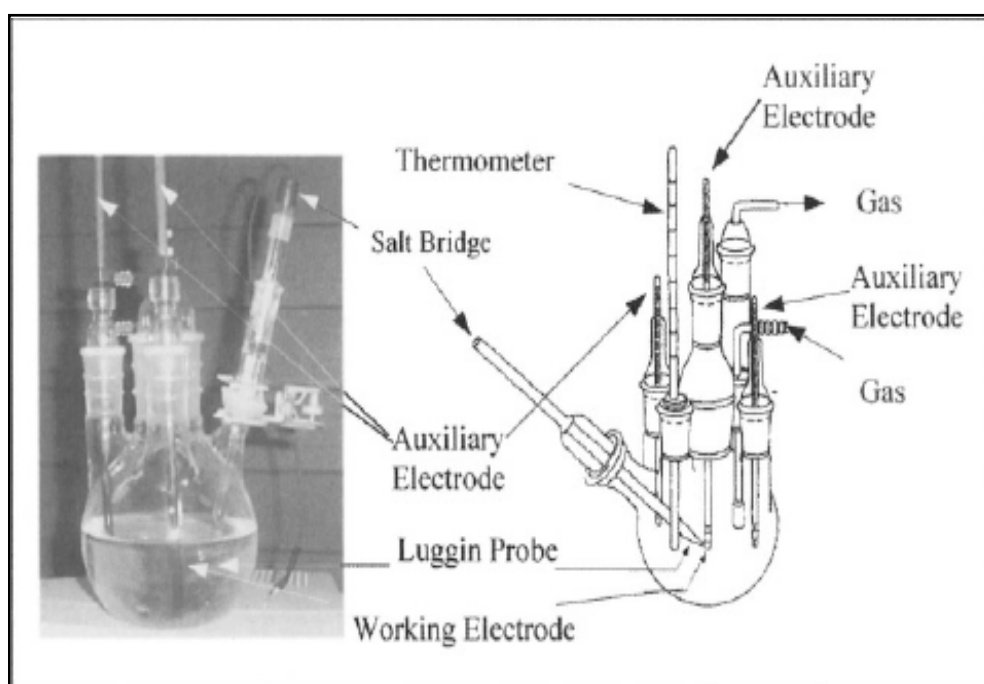
1. ขั้วแอโนด (Anode) เป็นขั้วที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและให้อิเล็กตรอน
2. ขั้วแคโทด (Cathode) เป็นขั้วที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันและรับอิเล็กตรอน
3. ทางเดินไอออน คือสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ที่สำหรับให้ขั้วทั้งสองสัมผัส
4. ทางเดินอิเล็กตรอน คือเส้นลวดโลหะที่เชื่อมระหว่างขั้วของวงจรมายนอกสารละลายอิเล็กโทรไลต์

เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้ในการทดสอบการกัดกร่อนแบ่งออกเป็น 2 ประเภทหลักๆ ดังนี้

1. เซลล์แบบ 2 ขั้ว ได้แก่ ขั้วแอโนด และขั้วแคโทด
2. เซลล์แบบ 3 ขั้ว ได้แก่ ขั้วทำงานหรือขั้วแอโนด ขั้ววัดกระแสไฟฟ้าหรือขั้วแคโทด และขั้วอ้างอิง ดังแสดงในภาพที่ 2.4

แต่ส่วนมากนิยมเซลล์แบบ 3 ขั้วมากกว่า ซึ่งมีการจัดขั้วต่างๆ ดังนี้

- ขั้วทำงาน (Working Electrode, WE) คือชิ้นงานโลหะที่ต้องการทดสอบ เป็นขั้วแอโนด
- ขั้วอ้างอิง (Reference Electrode, RE) อย่างเช่นขั้วคาโลเมลที่อิ่มตัว (Saturated Calomel Electrode, SCE) ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Silver/Silver Chloride, SSC) ฯลฯ เป็นขั้ววัดศักย์ไฟฟ้าของขั้วทำงาน
- ขั้ววัดกระแสไฟฟ้า (Counter Electrode, CE หรือ Auxiliary Electrode, AE) มักใช้โลหะที่เสถียรเช่น แพลทินัม หรือเหล็กกล้าไร้สนิม ทำหน้าที่เสมือนเป็นขั้วแคโทด



ภาพที่ 2.4 เซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบ 3 ขั้ว [16]

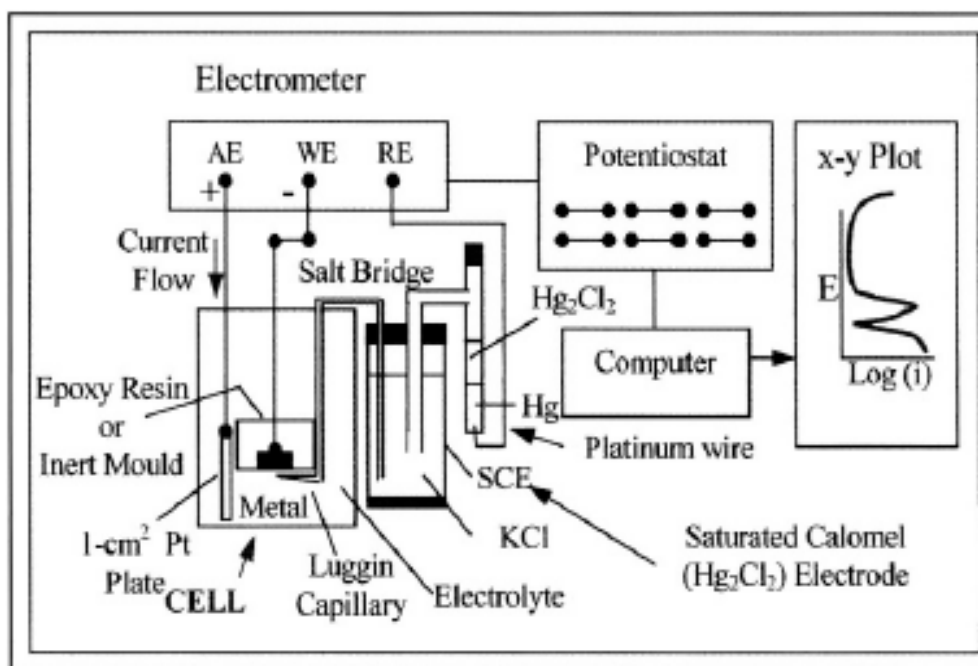
เซลล์แบบนี้ใช้สำหรับการทดลองที่มีการป้อนศักย์หรือกระแสไฟฟ้าแรงกระตุ้นโดยการ
ใช้เครื่องโพเทนชิโอสแตต (Potentiostat) หรือกัลวานอสแตต (Galvanostat) ตามลำดับ
สารละลายที่ใช้ในการทดลองเป็นได้ทั้งสารละลายตามมาตรฐานหรือเป็นสารละลายทั่วไป ขึ้นอยู่
กับสภาวะแวดล้อมจริงที่นำไปใช้ ผลการทดลองจากวิธีไฟฟ้าเคมีสามารถนำไปใช้ประโยชน์ใน
การศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนของโลหะได้ เนื่องจากข้อมูลที่ได้มีทั้งค่าศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อน
(Corrosion Potential) ที่ใช้ในการเรียงลำดับกัลวานิก (Galvanic Series) ทำให้สามารถเลือกใช้
โลหะได้เหมาะสม ค่าความหนาแน่นกระแสกัดกร่อน (Corrosion Current Density) ที่นำไปใช้
คำนวณหาอัตราการกัดกร่อน (Corrosion Rate) ได้ ค่าความต้านทานการโพลาไรเซชัน

(Polarization Resistance) ซึ่งเป็นตัวบอกความต้านทานการกัดกร่อน (Corrosion Resistance) นอกจากนี้ยังใช้ศึกษาการเกิดฟิล์มพาสซีฟที่ผิวของโลหะโดยสังเกตจากบริเวณพาสซีฟ (Passive Region) ในเส้นกราฟโพลาริเซชัน หรือจากค่าความต้านทานของชั้นฟิล์ม (Film Resistance) และค่าการเก็บประจุของชั้นฟิล์ม (Film Capacitance) จากวิธีการวัดความต้านทานเชิงซ้อน (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) ตามที่จะกล่าวต่อไป

สำหรับงานวิจัยนี้ ทำการทดลองทางไฟฟ้าเคมี ดังนี้

- 1) วัดเส้นกราฟโพลาริเซชัน ด้วยวิธีโพเทนชิโไดนามิคโพลาริเซชัน (Potentiodynamic Polarization) [12]

เป็นวิธีที่ใช้ศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนของโลหะในสิ่งแวดล้อมที่กำหนดโดยเฉพาะโลหะที่มีฟิล์มเกิดขึ้นบนผิว ทำได้โดยการใช้ชุดทดลองทางไฟฟ้าเคมีแบบ 3 ขั้ว ดังนี้ ใช้โลหะที่จะทดลองเป็นขั้วทำงาน (WE) แล้วต่อขั้วอ้างอิง (RE) และขั้ววัดกระแสไฟฟ้า (CE) ให้ครบวงจรในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เลือกใช้ แล้วติดตั้งเข้ากับเครื่องโพเทนชิโอสแตต ดังแสดงในภาพที่ 2.5 เมื่อติดตั้งเรียบร้อยแล้วจึงเริ่มทดสอบโดยบ่อนศักย์ไฟฟ้าตามที่กำหนดเร่งการกัดกร่อนผ่านขั้วทำงาน วัดค่ากระแสไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไปตามค่าศักย์ไฟฟ้าต่างๆ แล้วได้เป็นเส้นกราฟโพเทนชิโไดนามิคโพลาริเซชัน (Potentiodynamic Polarization Curve) ที่แสดงให้เห็นถึงพฤติกรรมการกัดกร่อนของโลหะทั้งการเกิดขึ้นของฟิล์ม การคงอยู่ของฟิล์ม และการสลายตัวของฟิล์มตามแสดงในภาพที่ 2.2

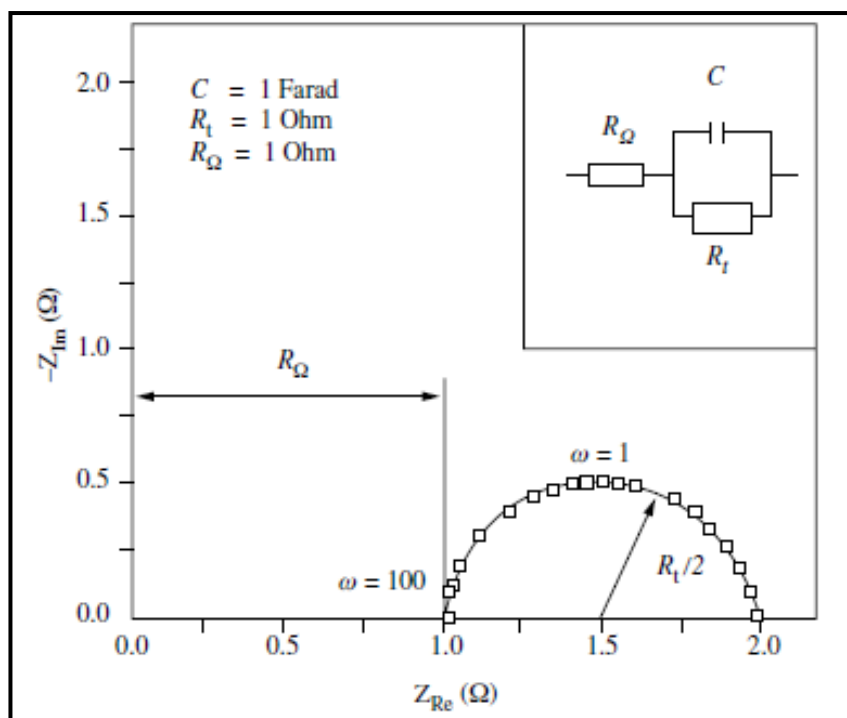


ภาพที่ 2.5 จำลองการต่อขั้วอิเล็กโทรดต่างๆ สำหรับการทดลองด้วยวิธีโพเทนชิโอดินามิกโพลาริเซชัน [16]

2) วัดค่าความต้านทานการกัดกร่อนที่ผิวสัมผัสระหว่างโลหะกับสารละลาย ด้วยวิธีการวัดความต้านทานเชิงซ้อน (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) [15]

เป็นวิธีศึกษาการตอบสนองของขั้วทำงานในรูปความต้านทานเชิงซ้อน (Impedance, Z) ต่อการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าในรูปคลื่นไซน์ (Sinusoidal Potential) ของแอมพลิจูด (โดยทั่วไปใช้ค่าประมาณ 5-10 มิลลิโวลต์) ที่ความถี่แตกต่างกัน ใช้ตัวย่อว่า EIS โดยมีลักษณะการต่อขั้วอิเล็กโทรดที่เหมือนกับวิธีโพเทนชิโอดินามิกโพลาริเซชัน ผลที่ได้แสดงอยู่ในรูปของกราฟไนควิสต์ (Nyquist Plot) และกราฟโบเด (Bode Plot) วิธีการวัดความต้านทานเชิงซ้อนได้รับความนิยมอย่างกว้างขวางในการศึกษาการกัดกร่อนของโลหะ เช่น ใช้วัดอัตราการกัดกร่อนทั่วผิวหน้า ใช้ศึกษาคุณลักษณะของฟิล์มบนผิวโลหะ ใช้ทดสอบการเสื่อมสภาพของชั้นผิวเคลือบ (Coatings) และมีข้อดีคือเป็นวิธีที่ศึกษาการเกิดฟิล์มพาสซีฟในสารละลายได้โดยไม่ต้องนำชิ้นงานออกมาวิเคราะห์ หรือเรียกว่าตรวจสอบภายใน (In-situ Technique) ตามที่อธิบายในหัวข้อ 2.5 และเป็นวิธีที่ไม่ทำลายชิ้นงาน แต่ข้อเสียคือการวิเคราะห์ผลค่อนข้างยากเพราะต้องอาศัยความรู้ทาง

วงจรไฟฟ้า เนื่องจากที่ผิวสัมผัสระหว่างโลหะกับสารละลาย มีลักษณะเป็นวงจรไฟฟ้าสมมูล (Equivalent Circuit) ที่ประกอบด้วยค่าการเก็บประจุ (Capacitance, C) ต่อขนานกับค่าความต้านทานการถ่ายเทประจุ (Charge Transfer Resistance, R_t) และต่ออนุกรมกับค่าความต้านทานของสารละลาย (Solution Resistance, R_Ω) ตามแสดงในภาพที่ 2.6



ภาพที่ 2.6 กราฟไนควิสต์ (Nyquist Plot) และวงจรไฟฟ้าสมมูลที่ผิวสัมผัสระหว่างโลหะกับสารละลาย [15]

กราฟไนควิสต์ คือกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานเชิงซ้อนในส่วนจริง (Impedance Real Part, Z_{Re}) และในส่วนจินตภาพ (Impedance Imaginary Part, Z_{Im}) ตามสมการที่ (2.3)-(2.5) ดังนี้ [15]

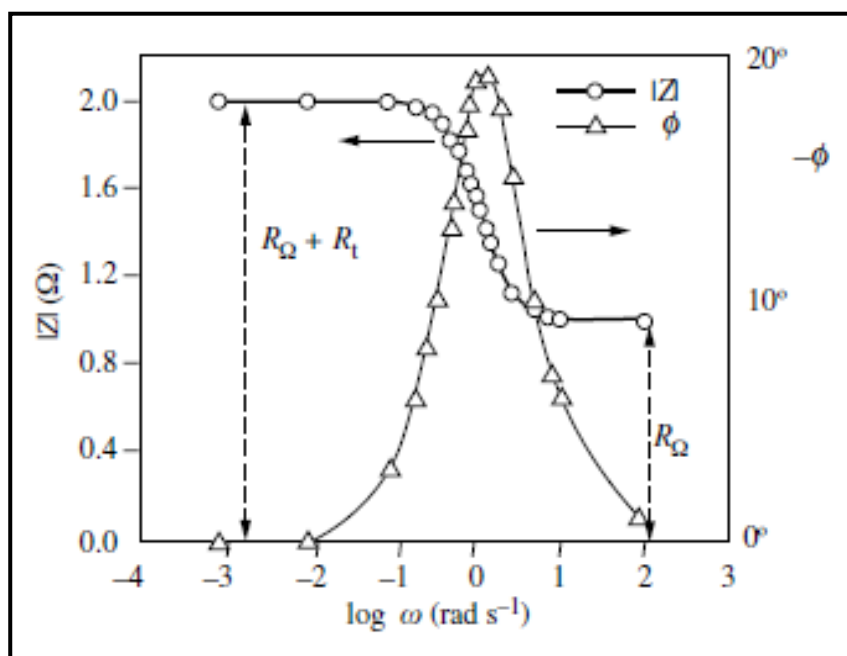
$$Z = Z_{Re} + jZ_{Im} \quad (2.3)$$

$$Z_{Re} = R_\Omega + (R_t/\omega^2 C^2)/(R_t^2 + 1/\omega^2 C^2) \quad (2.4)$$

$$Z_{Im} = -(R_t^2/\omega C)/(R_t^2 + 1/\omega^2 C^2) \quad (2.5)$$

โดยทั่วไปกราฟไนควิสต์ มีลักษณะเป็นครึ่งวงกลม (Semicircle) ดังแสดงในภาพที่ 2.6 หรือค่อนข้างคล้าย ขึ้นอยู่กับวงจรไฟฟ้าสมมูลที่ผิวสัมผัสระหว่างโลหะกับสารละลาย

กราฟโบเด คือกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานเชิงซ้อนของขั้วทำงานในรูปค่าสัมบูรณ์ ($|Z|$) กับความถี่เชิงมุม (ω) เรียกว่าโบเดโมดูลัส (Bode Modulus) และในรูปของมุมเฟส (ϕ) กับความถี่เชิงมุม เรียกว่าโบเดเฟส (Bode Phase) ตามแสดงในภาพที่ 2.7



ภาพที่ 2.7 กราฟโบเด (Bode Plot) [15]

3) วัดค่าการเก็บประจุของชั้นฟิล์ม ด้วยการวิเคราะห์กราฟม็อต-ชอททิก (Mott-Schottky) [15]

โดยส่วนมากแล้ว ฟิล์มพาสซีฟที่เกิดขึ้นบนผิวโลหะจะมีพฤติกรรมเป็นสารกึ่งตัวนำทั้งชนิด n และ p (n and p type Semiconductor) ขึ้นอยู่กับชนิดของสารประกอบที่เกิดขึ้น เช่น สังกะสีออกไซด์ (ZnO) และไทเทเนียมออกไซด์ (TiO₂) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n ส่วนโครเมียมออกไซด์ (Cr₂O₃) และทองแดงออกไซด์ (Cu₂O) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p ดังนั้นจึงแสดงว่าฟิล์มพาสซีฟไม่ได้เป็นฟิล์มที่มีความต้านทานการกัดกร่อนสูงเสมอไป เนื่องจากฟิล์มสามารถเก็บประจุได้ระดับหนึ่งซึ่งมีผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้า (Electrical Conductivity) ของฟิล์มเพิ่มขึ้น ด้วยเหตุผลดังกล่าวจึงนิยมใช้การวิเคราะห์ม็อต-ชอททิก (Mott-Schottky) เพื่อวัดค่าการเก็บประจุของฟิล์ม

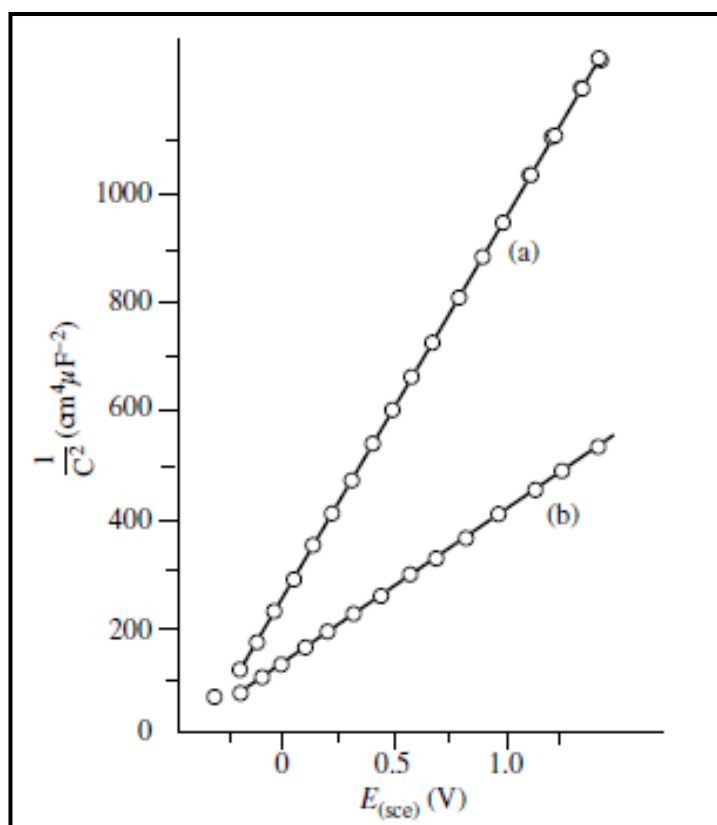
กราฟม็อต-ชอททิก คือกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเก็บประจุของชั้นทวิคูณทางไฟฟ้า (Electric Double Layer) ที่เกิดขึ้นระหว่างผิวสัมผัสของฟิล์มกับสารละลาย (Film-Solution Interface) กับค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วทำงาน แต่เพื่อเป็นการง่ายต่อการคำนวณจึงใช้

การประมาณว่า ค่าการเก็บประจุของชั้นทวิคูณทางไฟฟ้า (C_{sc}) มีค่าเสมือนค่าการเก็บประจุของชั้นฟิล์ม (C_F) โดยใช้สมการคำนวณ ดังนี้

$$C_F^{-2} \approx C_{sc}^{-2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_D} \left[E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right] \quad \text{สำหรับ สารกึ่งตัวนำชนิด n} \quad (2.6)$$

$$C_F^{-2} \approx C_{sc}^{-2} = -\frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_D} \left[E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right] \quad \text{สำหรับ สารกึ่งตัวนำชนิด p} \quad (2.7)$$

ภาพที่ 2.8 แสดงกราฟมอด-ชอทท์กีของฟิล์มสังกะสีออกไซด์ ในสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์เข้มข้น 1 โมลาร์ จากกราฟจะเห็นได้ว่า ทั้งเส้น (a) และ (b) มีความชันเป็นบวก ซึ่งแสดงว่าฟิล์มสังกะสีออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n (ถ้ามีความชันเป็นลบ เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p) โดยที่เส้น (a) มีค่าการนำไฟฟ้าประมาณ 0.59 ต่อโอห์ม เซนติเมตร ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ส่วนเส้น (b) มีค่าการนำไฟฟ้าประมาณ 1.79 ต่อโอห์ม เซนติเมตร



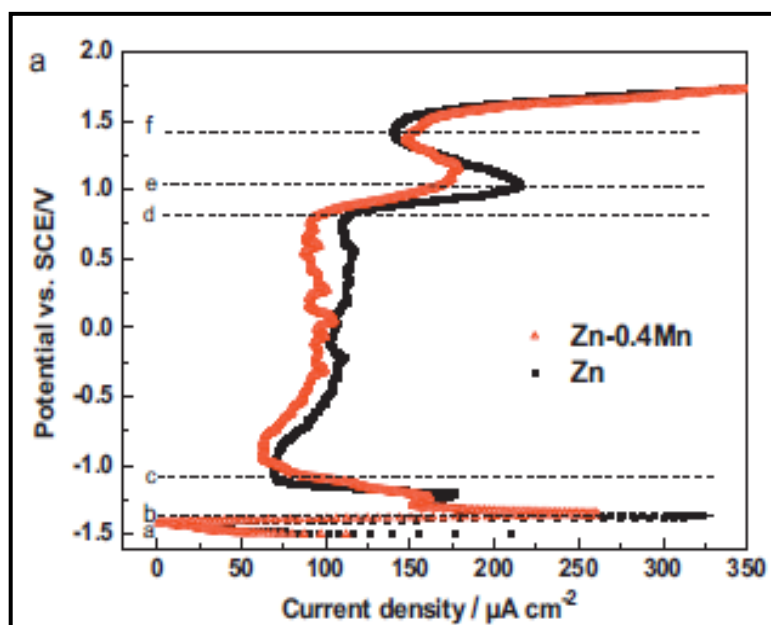
ภาพที่ 2.8 กราฟมอด-ชอทท์กีของฟิล์มสังกะสีออกไซด์ ในสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์เข้มข้น 1 โมลาร์ [15]

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับผลของอะลูมิเนียมต่อการเกิดฟิล์มพาสซีฟของโลหะผสมสังกะสี-อะลูมิเนียม พบว่ามีค่อนข้างน้อย โดยส่วนมากที่พบเป็นงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสังกะสีบริสุทธิ์และการเติมธาตุผสมอื่นๆ เช่น แมงกานีส (Mn) ซีเรียม (Ce) ฯลฯ ในสังกะสี ซึ่งสรุปไว้ดังนี้

Shang และคณะ [23] ศึกษาผลของการเติมแมงกานีส 0.4% โดยน้ำหนักต่อการเกิดฟิล์มพาสซีฟของสังกะสี ในสารละลายไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ค่าพีเอช 12.9 ด้วยการทดลองทางไฟฟ้าเคมี และตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีของฟิล์มด้วยวิธีการศึกษาสเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (XPS) ได้ผลดังนี้

ผลจากเส้นกราฟโพเทนชิโอดินามิกโพลาริเซชัน พบว่าแมงกานีสช่วยลดค่าความหนาแน่นกระแสในช่วงเกิดฟิล์ม ตามแสดงในภาพที่ 2.9

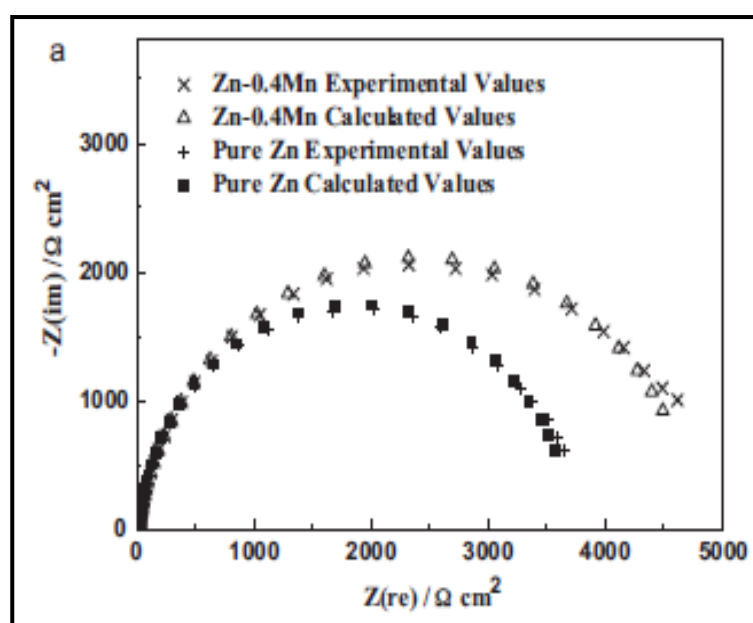


ภาพที่ 2.9 เส้นกราฟโพเทนชิโอดินามิกโพลาริเซชัน ของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมแมงกานีส 0.4% โดยน้ำหนัก ในสารละลายไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ค่าพีเอช 12.9 [23]

ผลจากการวัดความต้านทานเชิงซ้อน (EIS) พบว่าแมงกานีสช่วยเพิ่มค่าความต้านทานของฟิล์มพาสซีฟ (R_F) และลดค่าการเก็บประจุของฟิล์มพาสซีฟ (Q_F) ตามแสดงในตารางที่ 2.3 และภาพที่ 2.10

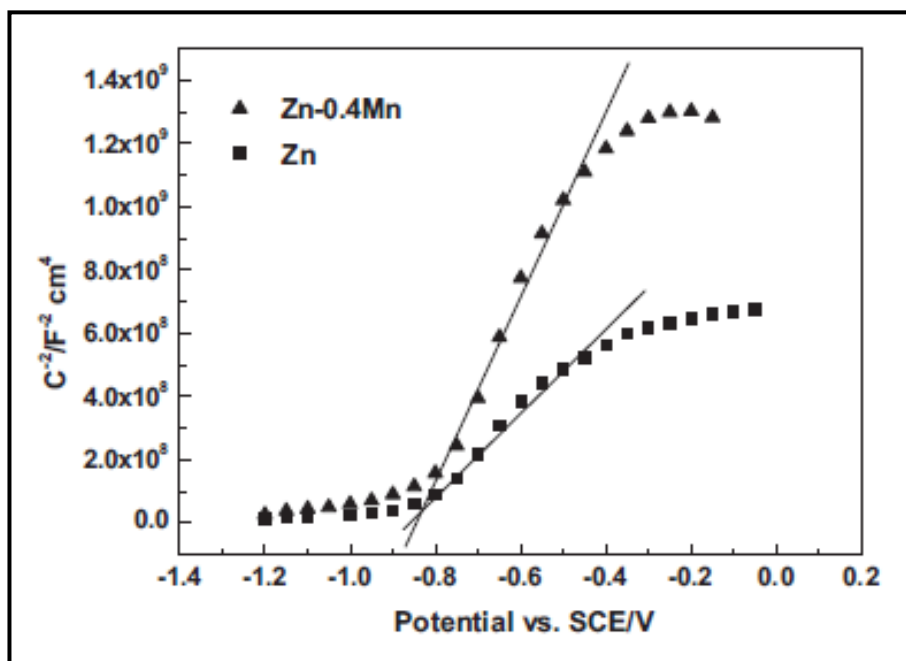
ตารางที่ 2.3 แสดงค่าความต้านทานของสารละลาย (R_S) ค่าความต้านทานของฟิล์มพาสซีฟ (R_F) ค่าการเก็บประจุของฟิล์มพาสซีฟ (Q_F) ค่าความต้านทานของชั้นทวิคูณทางไฟฟ้า (R_H) และค่าการเก็บประจุของชั้นทวิคูณทางไฟฟ้า (Q_H) ของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมแมงกานีส 0.4% โดยน้ำหนัก ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ค่าพีเอช 12.9 [23]

ชิ้นงาน	R_S ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_H ($\text{S cm}^{-2} \text{ s}^n$)		R_H ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_F ($\text{S cm}^{-2} \text{ s}^n$)		R_F ($\Omega \text{ cm}^2$)
		Y_0 (10^{-4})	n		Y_0 (10^{-5})	n	
สังกะสีบริสุทธิ์	21.18	22	0.6	2.65	6.12	0.97	3683
สังกะสีบริสุทธิ์ผสม แมงกานีส 0.4% โดย น้ำหนัก	21.18	8.9	0.67	2.3	5.7	0.92	4774



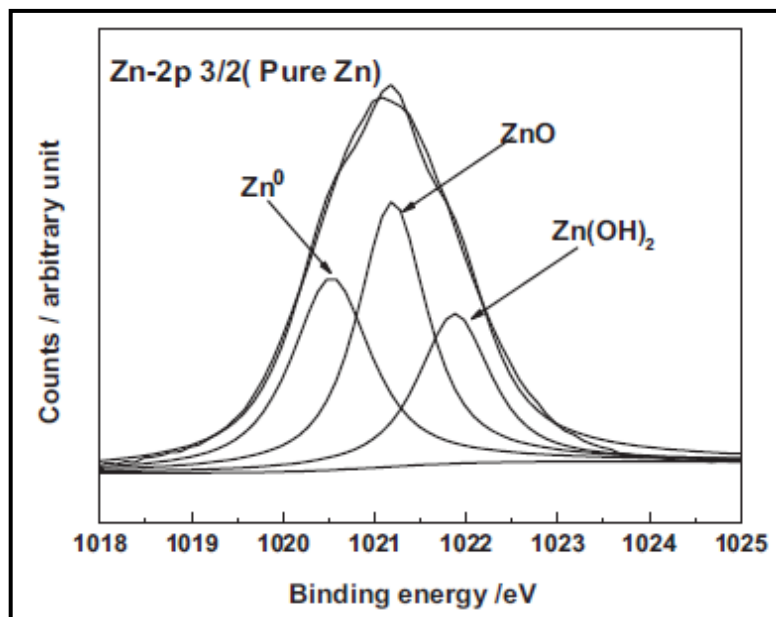
ภาพที่ 2.10 กราฟไนควิสต์ของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมแมงกานีส 0.4% โดยน้ำหนัก ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ค่าพีเอช 12.9 [23]

ผลวิเคราะห์กราฟม็อต-ชอทท์กี (Mott-Schottky) พบว่าแมงกานีสช่วยลดค่าการเก็บประจุของฟิล์มพาสซีฟ (C) ตามแสดงในภาพที่ 2.11

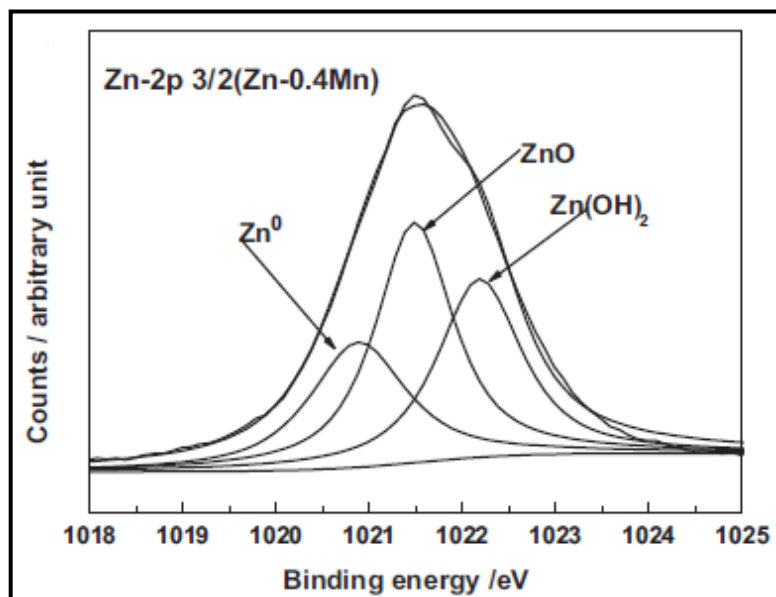


ภาพที่ 2.11 กราฟม็อต-ชอทท์กีของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมแมงกานีส 0.4% โดยน้ำหนัก ในสารละลายไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ค่าพีเอช 12.9 [23]

ผลจากการตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีของฟิล์มด้วยวิธีการศึกษาสเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (XPS) พบว่าฟิล์มที่เกิดขึ้นบนผิวของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมแมงกานีส 0.4% โดยน้ำหนัก ประกอบด้วยสังกะสีออกไซด์ (ZnO) และสังกะสีไฮดรอกไซด์ (Zn(OH)₂) ตามแสดงในภาพที่ 2.12



(ก)

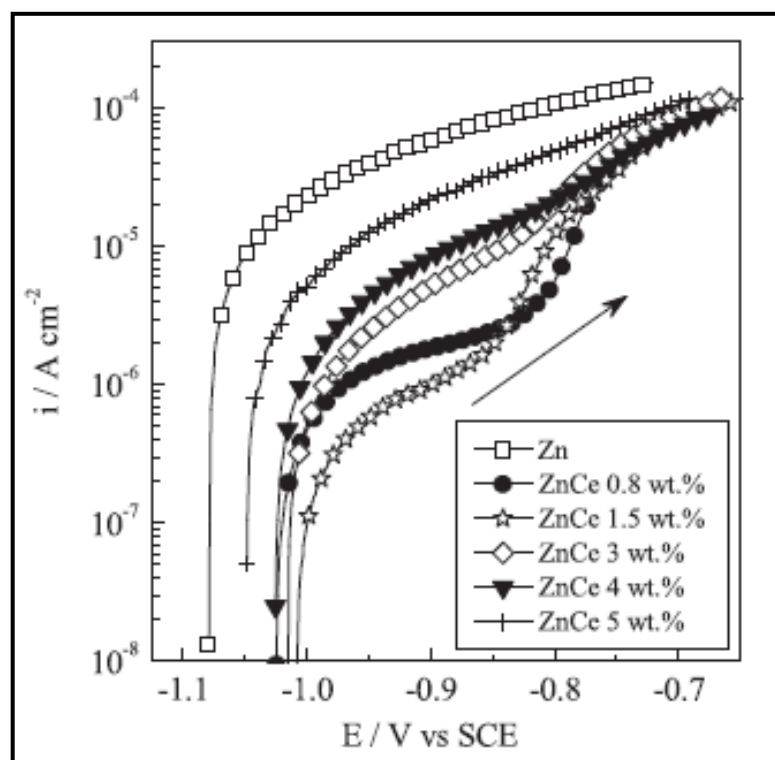


(ข)

ภาพที่ 2.12 สเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (XPS) ของ (ก) สังกะสีบริสุทธิ์และ (ข) สังกะสีผสมแมงกานีส 0.4% โดยน้ำหนัก ในสารละลายไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ค่าพีเอช 12.9 [23]

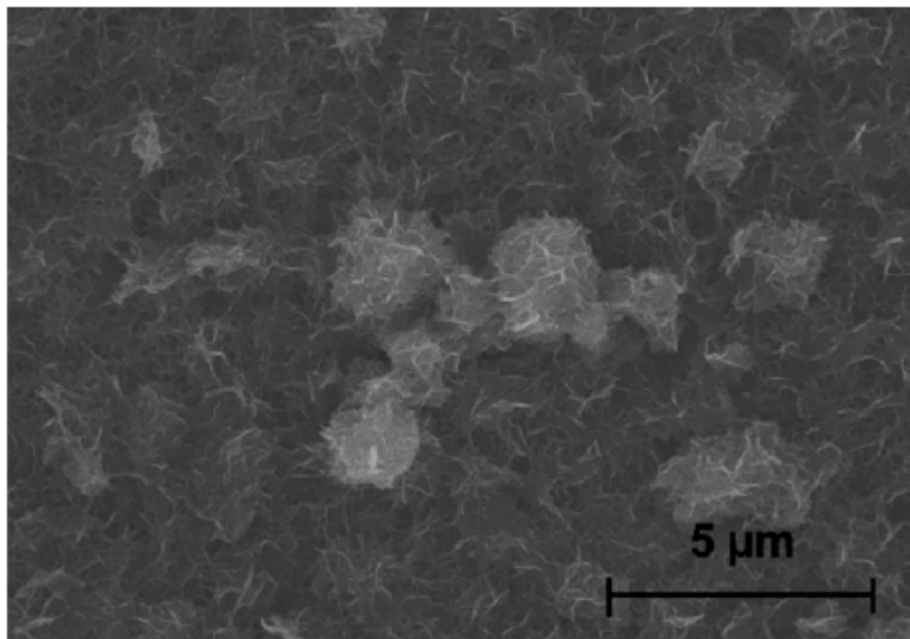
Guessoum และคณะ [19] ศึกษาผลของการเติมซีเรียม 0.8, 1.5, 3, 4 และ 5% โดยน้ำหนักต่อพฤติกรรมการกัดกร่อนของสังกะสี ในสารละลายตามมาตรฐาน ASTM D 1384-87 ด้วยวิธีวัดเส้นกราฟโพเทนชิโอดินามิกแอโนดิกโพลาริเซชัน และตรวจสอบโครงสร้างของฟิล์มพาสซีฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (SEM) ได้ผลดังนี้

ผลจากการวัดเส้นกราฟโพเทนชิโอดินามิกแอโนดิกโพลาริเซชัน พบว่าซีเรียมช่วยทำให้ค่าความหนาแน่นกระแสแอโนดิก (Anodic Current Density) ลดลง โดยที่สังกะสีผสมซีเรียม 1.5% โดยน้ำหนัก แสดงบริเวณการเกิดฟิล์ม (Passive Region) และมีค่าความหนาแน่นกระแสแอโนดิกต่ำที่สุด ตามแสดงในภาพที่ 2.13



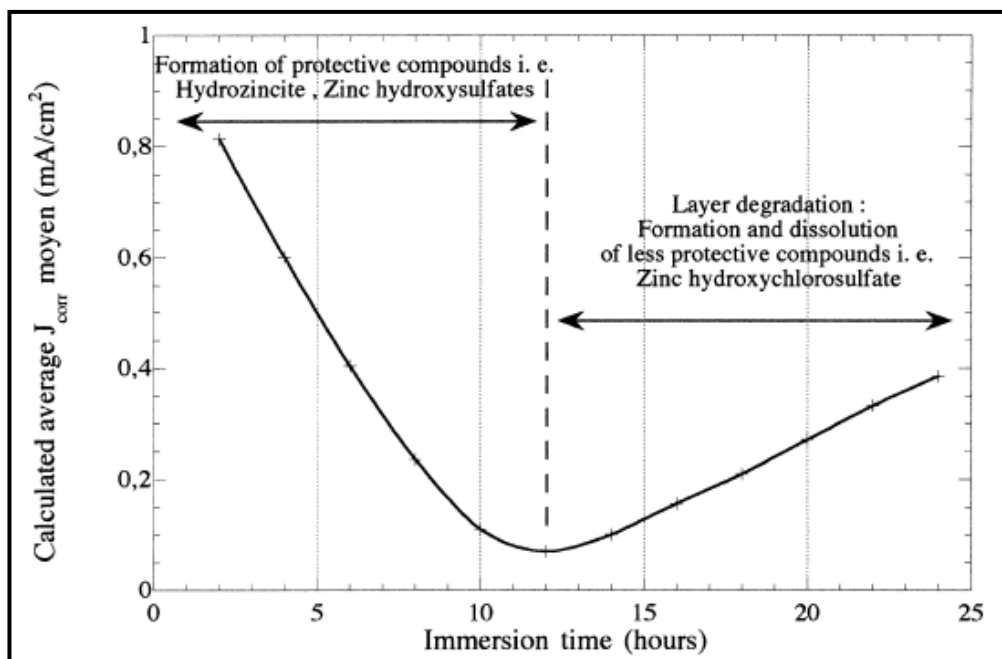
ภาพที่ 2.13 เส้นกราฟโพเทนชิโอดินามิกแอโนดิกโพลาริเซชัน ของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมซีเรียม 0.8, 1.5, 3, 4 และ 5% โดยน้ำหนัก ในสารละลายตามมาตรฐาน ASTM D 1384-87 [19]

ผลจากการตรวจสอบโครงสร้างของฟิล์มพาสซีฟ พบว่าสังกะสีผสมซีเรียม 1.5% โดยน้ำหนัก แสดงฟิล์มพาสซีฟที่มีโครงสร้างแบบกึ่งหนาม (Tangles Structure) ปกคลุมผิวอย่างสม่ำเสมอ ตามแสดงในภาพที่ 2.14



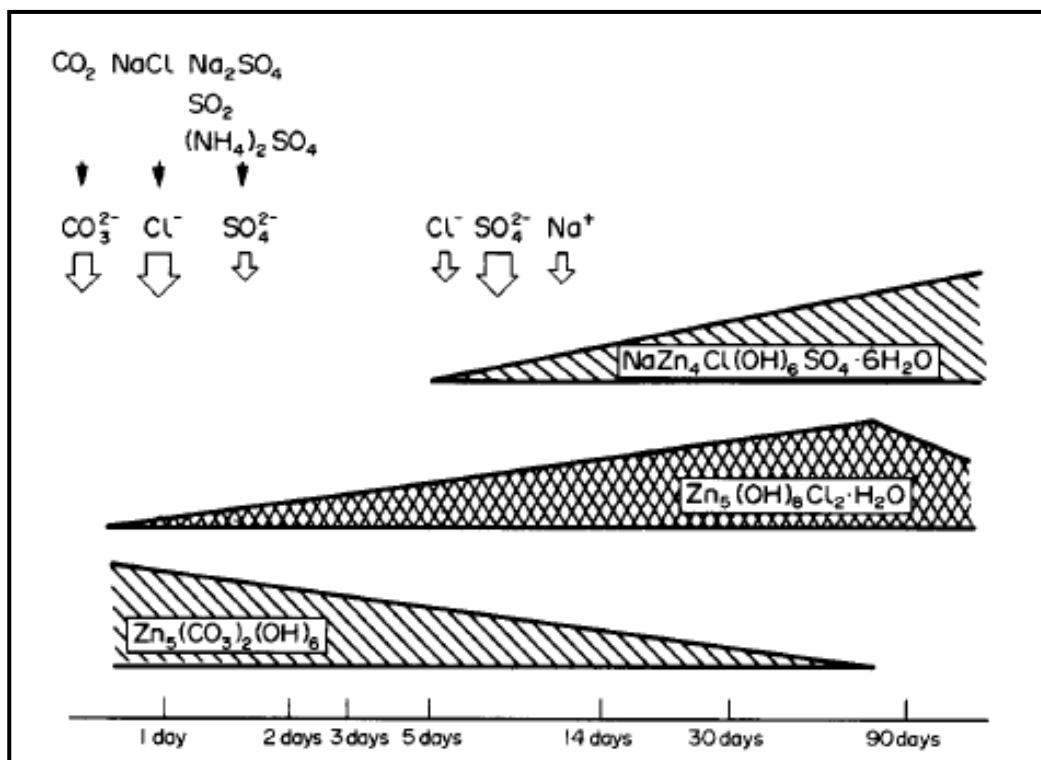
ภาพที่ 2.14 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด ของฟิล์มพาสซีฟบนผิวของสังกะสีผสมซีเรียม 1.5% โดยน้ำหนัก [19]

Ligier และคณะ [24] ศึกษาการเกิดฟิล์มพาสซีฟของสังกะสีบริสุทธิ์ในสารละลาย $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ผลที่ได้พบว่า การเกิดฟิล์มพาสซีฟที่ผิวของสังกะสีขึ้นอยู่กับเวลาที่สัมผัสกับสารละลาย โดยในช่วง 0-12 ชั่วโมง อัตราการกัดกร่อนของสังกะสีลดต่ำลง (แสดงในรูปค่าเฉลี่ยของความหนาแน่นกระแสกัดกร่อน) เนื่องจากการเกิดสารประกอบสังกะสีไฮดรอกไซด์คาร์บอเนต ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) และสังกะสีไฮดรอกซีซัลเฟต ($\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ที่มีสมบัติป้องกัน ในทางกลับกันตั้งแต่ 12 ชั่วโมงขึ้นไปจนถึงประมาณ 25 ชั่วโมง อัตราการกัดกร่อนเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของชั้นฟิล์มเดิมและเกิดฟิล์มสังกะสีไฮดรอกซีคลอโรซัลเฟต ($\text{Zn}_4(\text{OH})_4\text{SO}_4\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ซึ่งมีสมบัติการป้องกันที่ลดลง ตามแสดงในภาพที่ 2.15



ภาพที่ 2.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าเฉลี่ยของความหนาแน่นกระแสกัดกร่อน (Average J_{corr}) กับเวลาแช่ ของสังกะสีบริสุทธิ์ในสารละลาย $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ [24]

และ Odnevall กับ Leygraf [25] ศึกษาการเกิดฟิล์มพาสซีฟบนผิวของสังกะสีบริสุทธิ์ที่สัมผัสกับอากาศที่ชายฝั่งทะเลในประเทศสวีเดน เป็นเวลา 1, 2, 3, 5, 14, 30 และ 90 วัน ผลที่ได้พบว่า มีฟิล์มสังกะสีไฮดรอกไซด์คาร์บอเนต สังกะสีไฮดรอกไซด์คลอไรด์ ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) และโซเดียมสังกะสีคลอโรไฮดรอกโซซัลเฟต ($\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) เกิดขึ้น โดยที่การเกิดขึ้นของสารประกอบเหล่านี้ขึ้นอยู่กับเวลาที่สังกะสีสัมผัสกับอากาศ ดังนี้ ในช่วง 1-5 วัน พบสังกะสีไฮดรอกไซด์คาร์บอเนตปริมาณมาก แต่ค่อยๆลดลงหลังจากนั้น และเริ่มเกิดสังกะสีไฮดรอกไซด์คลอไรด์ขึ้นในช่วง 1-90 วัน และหลังจากนั้นก็ค่อยๆลดลง ส่วนโซเดียมสังกะสีคลอโรไฮดรอกโซซัลเฟตจะเริ่มเกิดตั้งแต่ 5 วันเป็นต้นไป ตามแสดงในภาพที่ 2.16



ภาพที่ 2.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเกิดผลิตภัณฑ์จากการกัดกร่อนต่างๆ บนผิวของสังกะสีกับเวลาที่สัมผัสกับอากาศ [25]

บทที่ 3 ขั้นตอนและวิธีการทดลอง

3.1 เครื่องมือและวัสดุที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 วัสดุที่ใช้ในการเตรียมชิ้นงาน

3.1.1.1 สังกะสีบริสุทธิ์

3.1.1.2 อะลูมิเนียมบริสุทธิ์

ตารางที่ 3.1 ส่วนผสมทางเคมีของสังกะสีบริสุทธิ์และอะลูมิเนียมบริสุทธิ์ (ทดสอบด้วยวิธีการดูสเปกตรัมจากธาตุที่เปล่งแสงออกมา (Spark Optical Emission Spectroscopy, Spark-OES))

สังกะสีบริสุทธิ์

ส่วนผสม	Zn	Al	Fe	Pb	Cu	Cd	Sn
%โดยน้ำหนัก	99.99x	<0.0001	0.0006	0.0015	0.0008	<0.0001	<0.0001

อะลูมิเนียมบริสุทธิ์

ส่วนผสม	Al	Pb	Cu	Cd	Fe	Sn	Si
%โดยน้ำหนัก	99.99x	0.0005	0.0005	0.001	0.001	<0.0001	0.0012

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมชิ้นงาน

3.1.2.1 เต้าหอลอมไฟฟ้า

3.1.2.2 เบ้าหอลอมแกรไฟต์

3.1.2.3 แม่พิมพ์ทรงกระบอก

3.1.2.4 เครื่องชั่งน้ำหนักทศนิยม 2 ตำแหน่ง

3.1.2.5 เครื่องอัดไฮดรอลิค

- 3.1.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง
- 3.1.3.1 ชุดทดลองทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical Cell) ประกอบด้วย
 - 3.1.3.1.1 บีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร
 - 3.1.3.1.2 ขั้วอ้างอิงคาโลเมลที่อิ่มตัว (Saturated Calomel Electrode)
 - 3.1.3.1.3 ขั้ววัดกระแสไฟฟ้าแผ่นแพลทินัม (Platinum Plate Electrode)
 - 3.1.3.1.4 ขั้วทำงานเป็นขั้วงานสังกะสี
 - 3.1.3.1.5 เทอร์โมมิเตอร์
 - 3.1.3.2 อ่างน้ำสำหรับแช่ขั้วงาน (Water Bath) ที่ควบคุมอุณหภูมิได้
 - 3.1.3.3 เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย (pH Meter)
 - 3.1.3.4 อุปกรณ์ให้ความร้อน (Hot Plate)
 - 3.1.3.5 เครื่องทำความสะอาดขั้วงาน (Ultrasonic Cleaner)
 - 3.1.3.6 สายไฟและหัวหนีบจระเข้
 - 3.1.3.7 ขาดังพร้อมที่หนีบ
- 3.1.4 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมขั้วงานและทดลอง
- 3.1.4.1 ซิงค์คลอไรด์ ($ZnCl_2$)
 - 3.1.4.2 แอมโมเนียมคลอไรด์ (NH_4Cl)
 - 3.1.4.3 น้ำดีไอออไนซ์ (Deionized Water)
 - 3.1.4.4 น้ำทะเลเทียม (Artificial Seawater)
 - 3.1.4.5 เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl Alcohol)
 - 3.1.4.6 อะซิโตน (Acetone)
 - 3.1.4.7 สารละลายไนทรีล 2% (2 มิลลิลิตรกรดไนตริก ผสมกับ 98 มิลลิลิตร เอทิลแอลกอฮอล์)
- 3.1.5 เครื่องมือวิเคราะห์ผลการทดลอง
- 3.1.5.1 เครื่องทดสอบทางไฟฟ้าเคมี (Potentiostat/Galvanostat) รุ่น PGSTAT 302N พร้อมโปรแกรมวิเคราะห์โนวา 1.7 (NOVA1.7) และจีพีเอส 4.9 (GPES4.9)
 - 3.1.5.2 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) Rigaku รุ่น SA-HFM3
 - 3.1.5.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (Scanning Electron Microscope, SEM) JEOL รุ่น JSM-5800LV

3.1.5.4 กล้องจุลทรรศน์แสง (Optical Microscope, OM)

3.2 วิธีการทดลอง

3.2.1 การหลอมและเตรียมชิ้นงาน

3.2.1.1 นำสังกะสีและอะลูมิเนียมบริสุทธิ์ไปกดให้แตกออกเป็นก้อนเล็กๆ ด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิค

3.2.1.2 นำโลหะทั้งสองไปชั่งน้ำหนักดังแสดงในภาพที่ 3.1 และคำนวณหาปริมาณของอะลูมิเนียมที่จะผสมลงในสังกะสี โดยกำหนดส่วนผสม 3 กลุ่ม ดังนี้

- 1 สังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15% โดยน้ำหนัก
- 2 สังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.3% โดยน้ำหนัก
- 3 สังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก



ภาพที่ 3.1 ชั่งน้ำหนักสังกะสีและอะลูมิเนียม

3.2.1.3 นำโลหะทั้งสองที่เตรียมไว้ใส่ในบ้ำาหลอมและโรยฟลักซ์ (Flux) ซิงค์คลอไรด์และแอมโมเนียมคลอไรด์ ใว้ด้านบนในอัตราส่วน 1:3 โดยโมล และอีกบ้ำาหลอมใส่เฉพาะสังกะสีบริสุทธิ์โดยโรยฟลักซ์ เช่นเดียวกัน

3.2.1.4 นำบ้ำาหลอมเข้าเตาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.2.1.5 เมื่อครบ 2 ชั่วโมง นำบ้ำาหลอมออกจากเตาแล้วเทโลหะผสมหลอมเหลวลงในแม่พิมพ์ทรงกระบอก ดังแสดงในภาพที่ 3.2



ภาพที่ 3.2 เทโลหะผสมหลอมเหลวลงในแม่พิมพ์ทรงกระบอก

3.2.1.6 เมื่อได้โลหะผสมสังกะสี-อะลูมิเนียมตามที่กำหนด 3 กลุ่ม และสังกะสีบริสุทธิ์ที่หลอมใหม่แล้ว นำไปอบเพื่อให้ส่วนผสมมีความสม่ำเสมอ (Homogeneous) ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.2.1.7 นำโลหะผสมทั้ง 4 กลุ่ม ไปทดสอบส่วนผสมทางเคมีด้วยวิธีการดูสเปกตรัมจากธาตุที่เปล่งแสงออกมา (Spark-OES) และวิธีการให้ความร้อนแก่ธาตุตัวอย่างเพื่อให้แตกตัวเป็นอะตอมด้วยพลาสมา (Inductively Coupled Plasma, ICP) ได้ผลตามตารางที่ 3.2

หมายเหตุ สังกะสีบริสุทธิ์ที่หลอมใหม่ มีส่วนผสมทางเคมีใกล้เคียงกับที่แสดงไว้ในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.2 ส่วนผสมทางเคมีของสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0%โดยน้ำหนัก (ทดสอบด้วยวิธีการดูสเปกตรัมจากธาตุที่เปล่งแสงออกมา (Spark-OES) และวิธีการให้ความร้อนแก่ธาตุตัวอย่างเพื่อให้แตกตัวเป็นอะตอมด้วยพลาสมา (ICP))

หมายเหตุ * ทดสอบด้วยวิธีการให้ความร้อนแก่ธาตุตัวอย่างเพื่อให้แตกตัวเป็นอะตอมด้วยพลาสมา

สังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15%โดยน้ำหนัก

ส่วนผสม	Zn	Al	Fe	Pb	Cu	Cd	Sn
%โดยน้ำหนัก	ที่เหลือ	0.140 * 0.126	<0.001	<0.002	<0.001	<0.0001	<0.0001

สังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.3%โดยน้ำหนัก

ส่วนผสม	Zn	Al	Fe	Pb	Cu	Cd	Sn
%โดยน้ำหนัก	ที่เหลือ	0.295 * 0.289	<0.001	<0.002	<0.001	<0.0001	<0.0001

สังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0%โดยน้ำหนัก

ส่วนผสม	Zn	Al	Fe	Pb	Cu	Cd	Sn
%โดยน้ำหนัก	ที่เหลือ	0.980 * 0.977	<0.001	<0.002	<0.001	<0.0001	<0.0001

3.2.1.8 นำไปตัดให้มีขนาด ยาว 2 เซนติเมตร กว้าง 1 เซนติเมตร และหนา 3 มิลลิเมตร ตามภาพที่ 3.3 ด้วยวิธีการกัดเซาะโลหะด้วยตัวนำไฟฟ้า (Electric Discharge Machining, EDM) ทั้งหมด 80 ชิ้น (กลุ่มละ 20 ชิ้น)



ภาพที่ 3.3 ชิ้นงานที่ได้จากการตัดด้วยวิธีการกัดเซาะโลหะด้วยตัวนำไฟฟ้า

3.2.1.9 ขัดหยาบด้วยกระดาษทรายเบอร์ 80 ถึง 2000 แล้วขัดละเอียดด้วยผงเพชร 1 ไมครอนผสมน้ำมัน ล้างด้วยอะซิโตน แล้วนำชิ้นงาน 4 ชิ้น (กลุ่มละชิ้น) ไปกัดกรดด้วยสารละลายไนทรล 2% แล้วล้างด้วยเอทิลแอลกอฮอล์และเป่าให้แห้ง เพื่อนำไปดูโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แสง

3.2.2 การเตรียมน้ำทะเลเทียมตามมาตรฐาน ASTM D1141

3.2.2.1 เตรียมสารละลายส่วนที่ 1 (Stock Solution 1) ปริมาตร 1 ลิตร ดังนี้
ซิงก์แมกนีเซียมคลอไรด์ 555.6 กรัม แคลเซียมคลอไรด์ 57.9 กรัม และสตรอนเชียมคลอไรด์ 2.1 กรัม ละลายในน้ำดีไอออไนซ์ 1 ลิตร แล้วผสมให้เข้ากัน

3.2.2.2 เตรียมสารละลายส่วนที่ 2 (Stock Solution 2) ปริมาตร 1 ลิตร ดังนี้
ซิงก์โพแทสเซียมคลอไรด์ 69.5 กรัม โซเดียมไบคาร์บอเนต 20.1 กรัม โพแทสเซียมโบรไมด์ 10.0 กรัม และโซเดียมฟลูออไรด์ 0.3 กรัม ละลายในน้ำดีไอออไนซ์ 1 ลิตร แล้วผสมให้เข้ากัน

3.2.2.3 ซิงก์โซเดียมคลอไรด์ 122.67 กรัม และโซเดียมซัลเฟต 20.47 กรัม ละลายในน้ำดีไอออไนซ์ 4 ลิตร แล้วเติมสารละลายส่วนที่ 1 100 มิลลิลิตร และสารละลายส่วนที่ 2 50 มิลลิลิตร ผสมให้เข้ากัน แล้วเติมน้ำดีไอออไนซ์ จนได้น้ำทะเลเทียม 5 ลิตร หลังจากนั้นปรับค่าพีเอช (pH) ให้ได้ 8.2 ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์

3.2.3 การแช่ชิ้นงาน

3.2.3.1 แช่ชิ้นงานสังกะสีในบีกเกอร์ที่บรรจุน้ำทะเลเทียมปริมาตร 200 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ในอ่างน้ำตามภาพที่ 3.4

3.2.3.2 แช่เป็นเวลา 0, 24, 48, 72, 96, 120, 168, 216, 288, 408, 528 และ 720 ชั่วโมง โดยแต่ละช่วงเวลาแช่ชิ้นงาน 4 ชิ้น ได้แก่ สังกะสีบริสุทธิ์ สังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0% โดยน้ำหนัก หลังการแช่ชิ้นงานที่แต่ละช่วงเวลา จะวัดค่าพีเอช ของสารละลายทุกครั้ง



ภาพที่ 3.4 แช่ชิ้นงานสังกะสีในอ่างน้ำ

3.2.4 การทดลองทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical Tests)

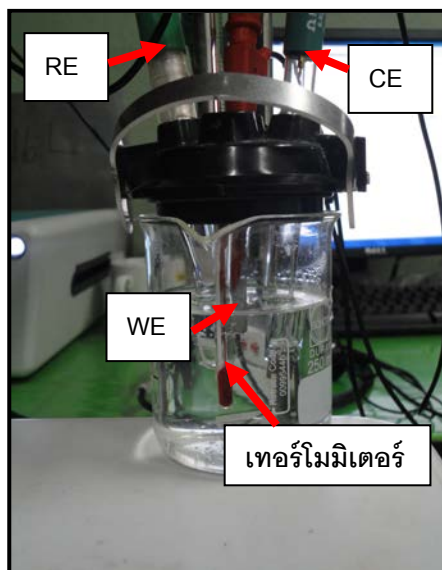
หมายเหตุ ทำการทดลองภายหลังการแช่ชิ้นงาน

3.2.4.1 วัดเส้นกราฟโพลาริเซชัน ด้วยวิธีโพเทนชิโอดนามิคโพลาริเซชัน

3.2.4.1.1 นำบีกเกอร์ที่บรรจุชิ้นงานมาวางบนอุปกรณ์ให้ความร้อน ที่ให้ความร้อนจนได้อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียส

3.2.4.1.2 ติดตั้งชุดทดลองตามภาพที่ 3.5 ดังต่อไปนี้

- ชิ้นงานสังกะสีเป็นขั้วทำงาน (WE)
- แผ่นแพลทินัมเป็นขั้ววัดกระแสไฟฟ้า (CE)
- ขั้วคาโธดที่อิมมิตัวเป็นขั้วอ้างอิง (RE)
- เทอร์โมมิเตอร์



ภาพที่ 3.5 ชุดทดลองทางไฟฟ้าเคมี

3.2.4.1.3 เปิดโปรแกรมโนวา 1.7 สำหรับการทดลอง โดยใช้เงื่อนไข ดังนี้

- โหมดการทดลองเป็น โฟเทนซิโอดินามิกโพลาริเซชัน
- พื้นที่ผิวขั้วงาน 2.9 ตารางเซนติเมตร
- อัตราการสแกน (Scan Rate) 1 มิลลิโวลต์ต่อวินาที
- ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (Start Potential) -0.5 โวลต์
- ศักย์ไฟฟ้าสุดท้าย (Stop Potential) 1.5 โวลต์

3.2.4.1.4 ได้เส้นกราฟโฟเทนซิโอดินามิกโพลาริเซชัน แล้วบันทึกผลการทดลอง

หมายเหตุ ทำการทดลองอย่างน้อยสองครั้งต่อขั้วงานหนึ่งชิ้น

3.2.4.2 วัดค่าความต้านทานการกักก่อนที่ผิวสัมผัสระหว่างสังกะสีกับสารละลาย ด้วยวิธีการวัดความต้านทานเชิงซ้อน และการวิเคราะห์ม็อต-ชอททกี้ (Mott-Schottky Analysis)

หมายเหตุ ทดสอบภายหลังการวัดเส้นกราฟโฟเทนซิโอดินามิกโพลาริเซชัน จากค่าศักย์ไฟฟ้ากักก่อนจนถึงค่าศักย์ไฟฟ้าที่คาดว่าจะมีฟิล์มเกิดขึ้นบนผิวของขั้วงานแต่ละชิ้น แล้วหยุดที่ศักย์ไฟฟ้าค่านั้นเป็นเวลา 30 นาที

3.2.4.2.1 เปิดโปรแกรมโนวา 1.7 สำหรับการทดลอง โดยใช้เงื่อนไข ดังนี้

- โหมดการทดลองเป็น การวิเคราะห์การตอบสนองของความถี่ต่อข้อทำงานในรูปของความต้านทานเชิงซ้อน (Frequency Response Analysis, FRA)

- ทดลองที่เวลาแช่ 0, 48, 120, 288, 528 และ 720 ชั่วโมง (สำหรับการวัดค่าความต้านทานเชิงซ้อน) และที่เวลาแช่ 168 และ 720 ชั่วโมง (สำหรับการวิเคราะห์มอด-ชอทท์กี)

- พื้นที่ผิวชิ้นงาน 2.9 ตารางเซนติเมตร

- ความถี่อยู่ในช่วง 100 กิโลเฮิรซ์ ถึง 0.01 เฮิรซ์ (สำหรับการวัดค่าความต้านทานเชิงซ้อน) และ 1 กิโลเฮิรซ์ (สำหรับการวิเคราะห์มอด-ชอทท์กี)

- แอมพลิจูด 5 มิลลิโวลต์

3.2.4.2.2 ได้กราฟไนควิสต์ (Nyquist Plot) และกราฟมอด-ชอทท์กี แล้วบันทึกผลการทดลอง

หมายเหตุ ทำการทดลองอย่างน้อยสองครั้งต่อชิ้นงานหนึ่งชิ้น

3.3 การวิเคราะห์ผลการทดลอง

3.3.1 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค

3.3.1.1 ถ่ายรูปโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แสง และวิเคราะห์ผล

3.3.2 การวิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมี

3.3.2.1 หาระยะเวลาที่เริ่มเกิดฟิล์มพาสซีฟ

3.3.2.2 หาค่าศักย์ไฟฟ้ากัตกร่อน (E_{corr}) ค่าความหนาแน่นกระแสกัตกร่อน (i_{corr}) ค่าเฉลี่ยของความหนาแน่นกระแสในช่วงเกิดฟิล์ม (Average i_{pass}) และค่าความต้านทานการโพลาไรเซชันที่ศักย์ไฟฟ้ากัตกร่อน (R_p at E_{corr}) จากเส้นกราฟโพเทนชิโอ-ไดนามิกโพลาไรเซชัน

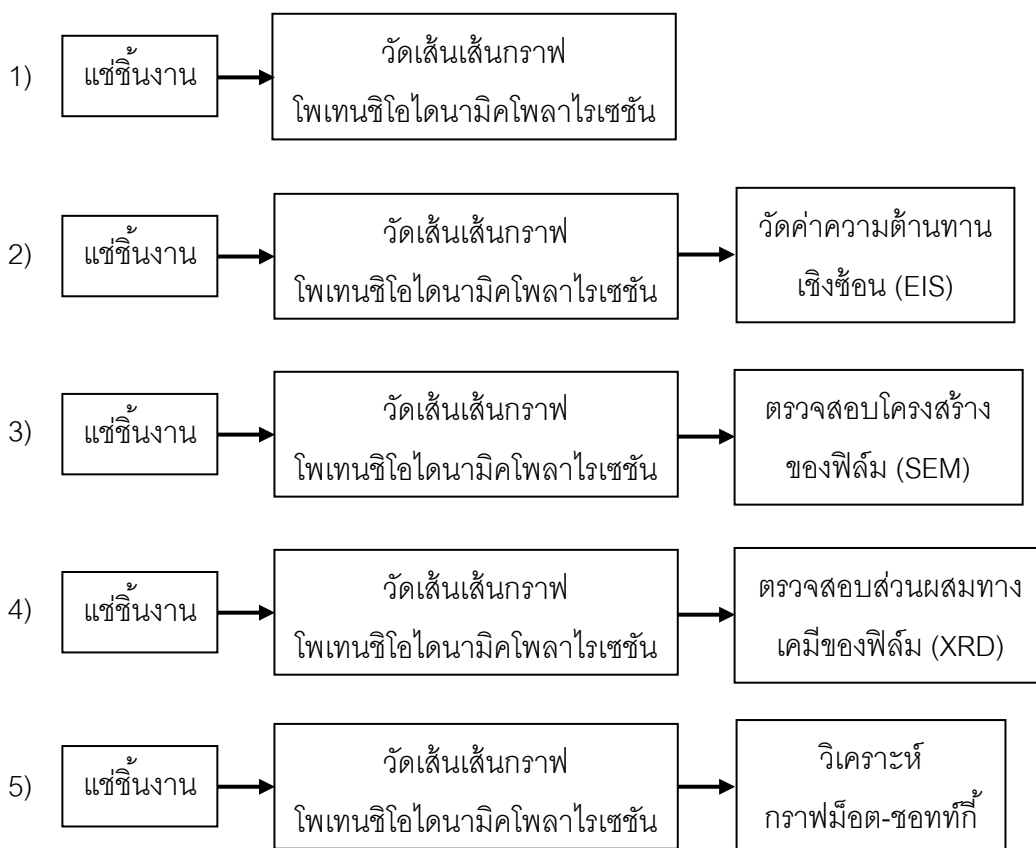
3.3.2.3 หาและวิเคราะห์วงจรไฟฟ้าสมมูล (Equivalent Circuit) ที่ผิวสัมผัสระหว่างสังกะสีกับสารละลาย จากกราฟไนควิสต์

3.3.2.4 หาค่าความต้านทานและค่าการเก็บประจุของชั้นฟิล์มจากวงจรไฟฟ้าสมมูล และกราฟมอด-ชอทท์กี

- 3.3.3 การตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีของฟิล์มพาสซีฟ
- 3.3.3.1 ตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีของฟิล์มด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และวิเคราะห์ผล
- 3.3.4 การตรวจสอบโครงสร้างของฟิล์มพาสซีฟ
- 3.3.4.1 ถ่ายรูปโครงสร้างของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (SEM) และวิเคราะห์ผล
- 3.3.5 การวิเคราะห์ผลของการเติมอะลูมิเนียม
- 3.3.5.1 วิเคราะห์ผลของอะลูมิเนียมต่อการเกิดฟิล์มพาสซีฟ

หมายเหตุ สำหรับการตรวจสอบโครงสร้างและส่วนผสมทางเคมีของฟิล์มพาสซีฟ ทำที่ ศักย์ไฟฟ้าค่าเดียวกับ การวัดค่าความต้านทานเชิงซ้อนและการวิเคราะห์มอด-ชอททีกี้

3.4 สรุปขั้นตอนการทดลอง

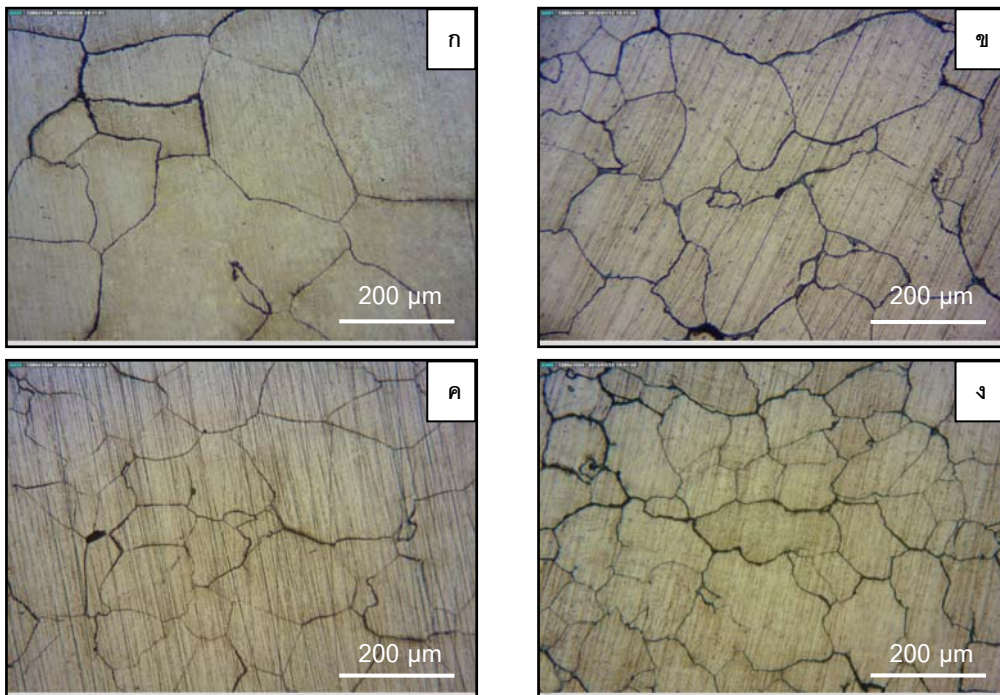


บทที่ 4

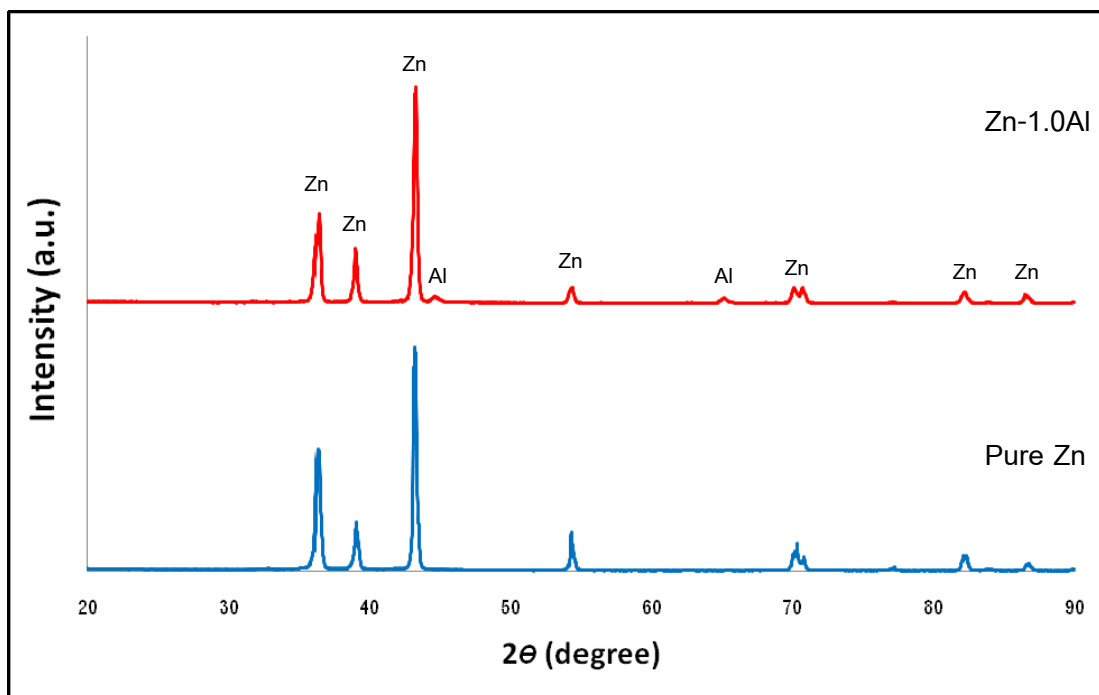
ผลการทดลองและการอภิปรายผล

4.1 โครงสร้างจุลภาค

โครงสร้างจุลภาคของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0% โดยน้ำหนักที่กัดด้วยสารละลายไนทรัล (Nital) 2% แสดงในภาพที่ 4.1 จากภาพจะเห็นได้ว่าสังกะสีทั้ง 4 กลุ่มแสดงเกรนและขอบเกรนอย่างชัดเจน และไม่มีเฟสของสารประกอบเชิงโลหะ (Intermetallic Compounds) ปรากฏให้เห็น สอดคล้องกับแผนภูมิสมดุลสังกะสี-อะลูมิเนียม [26] ในภาคผนวก ก ผลจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ยืนยันว่าพบเฉพาะเฟสของสังกะสีสำหรับสังกะสีบริสุทธิ์ และพบเฟสของสังกะสีและอะลูมิเนียมสำหรับสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก ดังแสดงในภาพที่ 4.2 จากผลดังกล่าวแสดงว่าอะลูมิเนียมละลายเข้าไปในเนื้อพื้นสังกะสีได้หมดและไม่รวมตัวกับสังกะสีกลายเป็นสารประกอบเชิงโลหะ ผลของการเติมอะลูมิเนียมแสดงให้เห็นว่าเกรนมีขนาดเล็กลงเมื่อเปรียบเทียบกับสังกะสีบริสุทธิ์ (ภาพที่ 4.1a) โดยยิ่งเติมอะลูมิเนียมจะยิ่งทำให้เกรนมีขนาดเล็กลงตามที่แสดงในภาพที่ 4.1b-4.1d



ภาพที่ 4.1 โครงสร้างจุลภาคของ (ก) สังกะสีบริสุทธิ์ (ข) สังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15% โดยน้ำหนัก (ค) สังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.3% โดยน้ำหนักและ (ง) สังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก ที่กำลังขยาย 50 เท่า



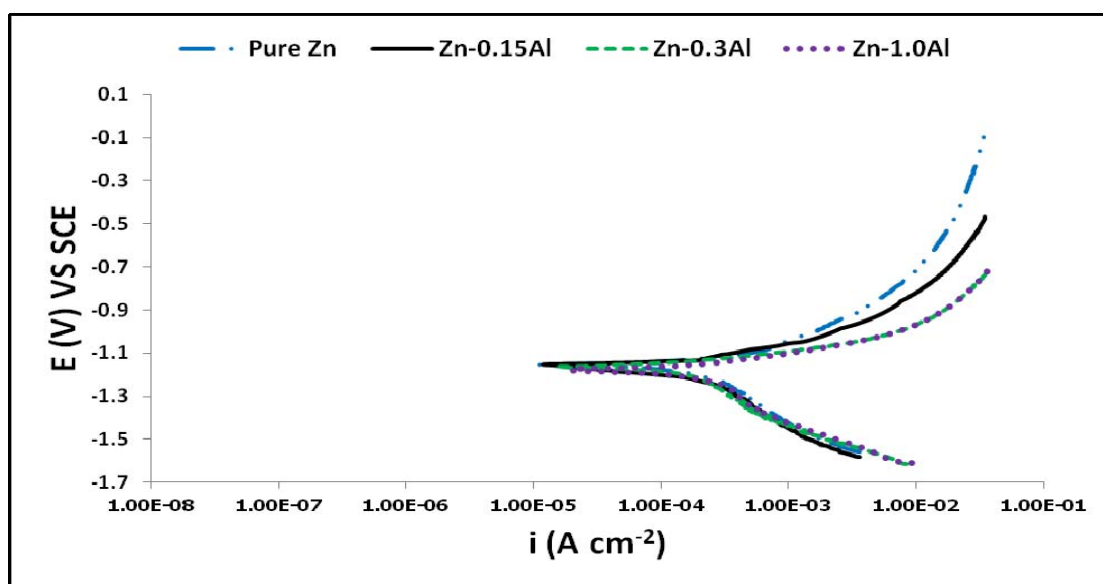
ภาพที่ 4.2 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) สำหรับสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0%โดยน้ำหนัก

4.2 ผลการทดลองทางไฟฟ้าเคมี

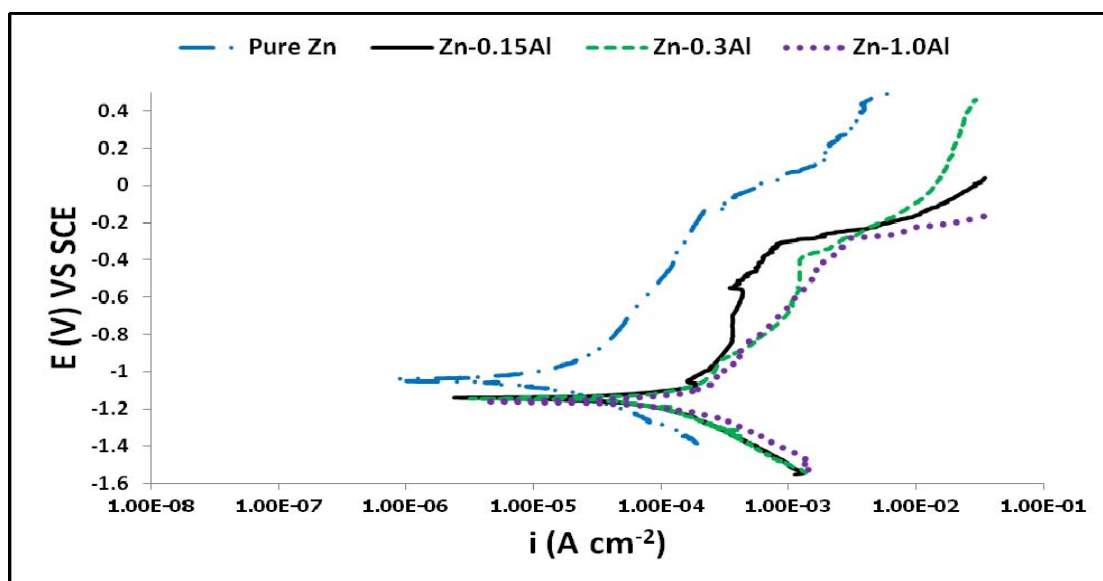
4.2.1 เส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิคโพลาริเซชัน

การเปรียบเทียบเส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิคโพลาริเซชันของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0%โดยน้ำหนัก ที่เวลาแช่ 48, 168, 288, 408, 528 และ 720 ชั่วโมงแสดงในภาพที่ 4.3-4.8 ที่เวลาแช่ 48 ชั่วโมงสังกะสีทั้ง 4 กลุ่มไม่แสดงบริเวณการเกิดฟิล์ม (Passive Region) หรือสภาพพาสซีฟ (Passive State) ให้เห็น โดยที่สังกะสีผสมอะลูมิเนียมมีค่าความหนาแน่นกระแสแอโนดิก (Anodic Current Density) ที่สูงกว่าสังกะสีบริสุทธิ์ดังแสดงในภาพที่ 4.3 และเมื่อแช่ขึ้นงานานขึ้นจนถึงประมาณ 168 ชั่วโมง สังกะสีทั้ง 4 กลุ่มแสดงสภาพพาสซีฟตามแสดงในภาพที่ 4.4 สภาพพาสซีฟนี้เกิดขึ้นเนื่องจากการเกิดฟิล์มที่มีสมบัติป้องกันซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์จากการกัดกร่อน สภาพพาสซีฟของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่มยังคงมีอยู่เป็นเวลาแช่ 288 ชั่วโมงตามแสดงในภาพที่ 4.5 จากภาพที่ 4.4 และ 4.5 จะเห็นได้ว่าสังกะสีผสมอะลูมิเนียมมีค่าเฉลี่ยของความหนาแน่นกระแสในช่วงเกิดฟิล์ม (Passive Current Density, i_{pass}) ที่มากกว่าสังกะสีบริสุทธิ์ โดยยิ่งเติมอะลูมิเนียม (0.15-1.0%โดยน้ำหนัก) จะยิ่งทำให้ค่าความหนาแน่น

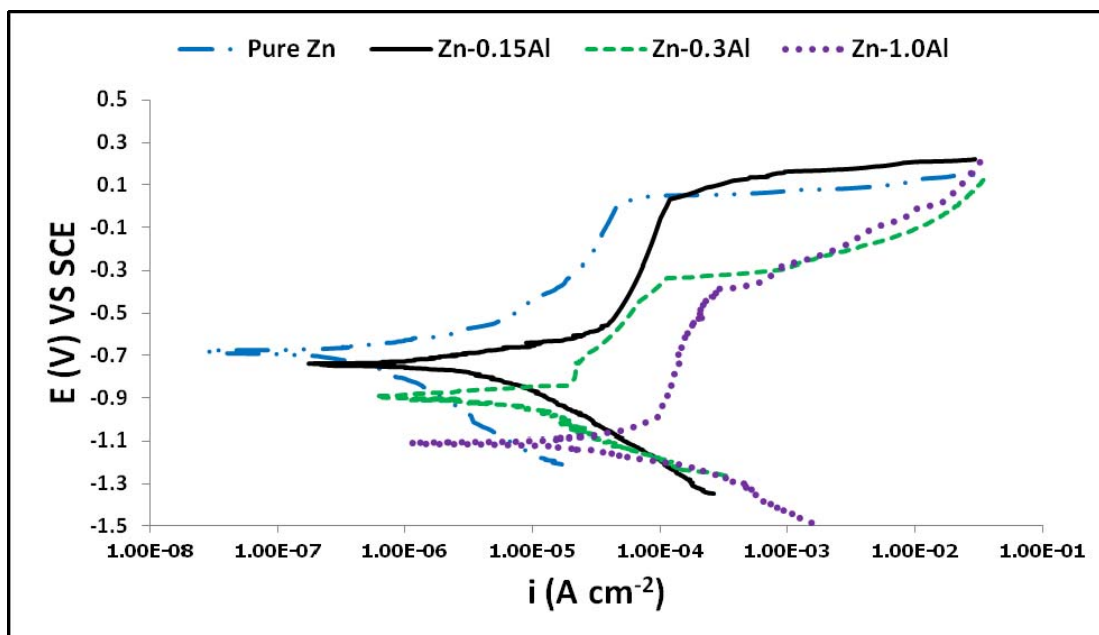
กระแสดังกล่าวเพิ่มขึ้น แต่ที่เวลาแช่ 408 ชั่วโมง สังกะสีทั้ง 4 กลุ่มมีค่าเฉลี่ยของความหนาแน่นกระแสในช่วงเกิดฟิล์มที่เพิ่มขึ้น จนที่เวลาแช่ 528 ชั่วโมงสภาพพาสซีฟได้หายไปเช่นเดียวกับที่ 720 ชั่วโมงดังแสดงในภาพที่ 4.6-4.8 ผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าเกิดการละลายของฟิล์มบนผิวของสังกะสี สอดคล้องกับค่าความหนาแน่นกระแสแอโนดิกที่เวลาแช่ 720 ชั่วโมงของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่มที่มีค่าใกล้เคียงกับที่ 48 ชั่วโมง สำหรับเส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิคโพลาริเซชันที่เวลาแช่อื่นๆ แสดงไว้ในภาคผนวก ข



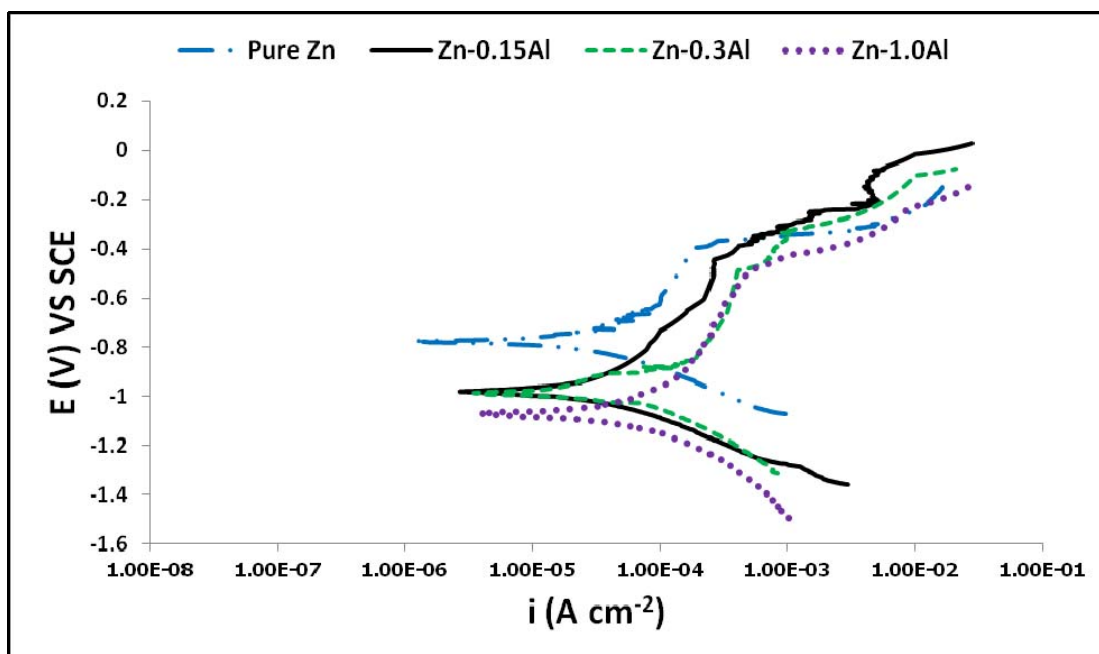
ภาพที่ 4.3 เส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิคโพลาริเซชันของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่ม ที่เวลาแช่ 48 ชั่วโมง



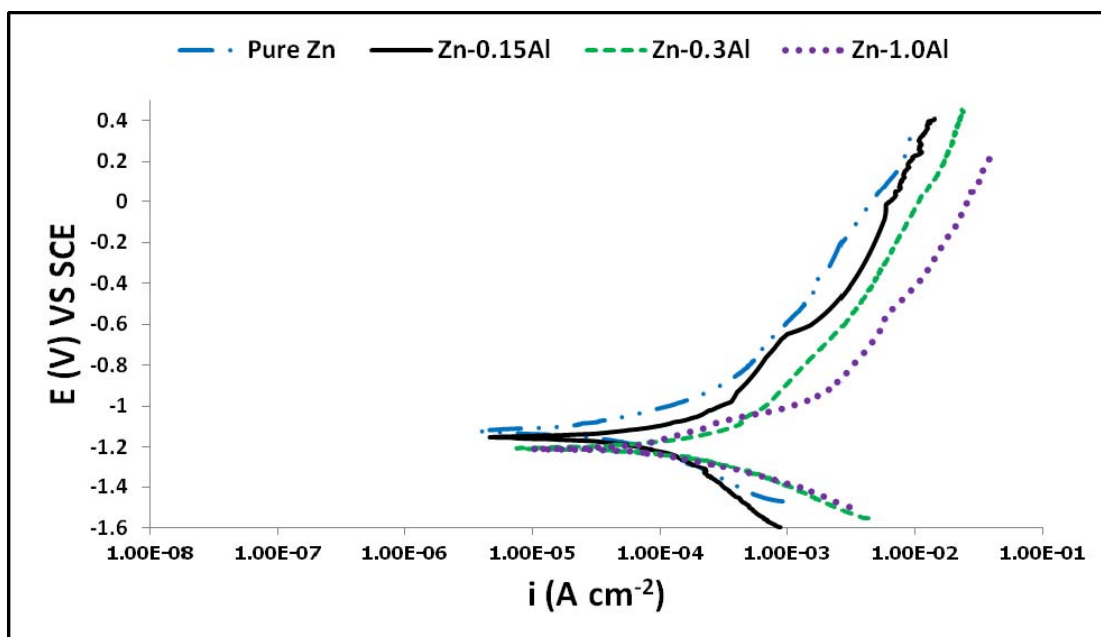
ภาพที่ 4.4 เส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิคโพลาริเซชันของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่ม ที่เวลาแช่ 168 ชั่วโมง



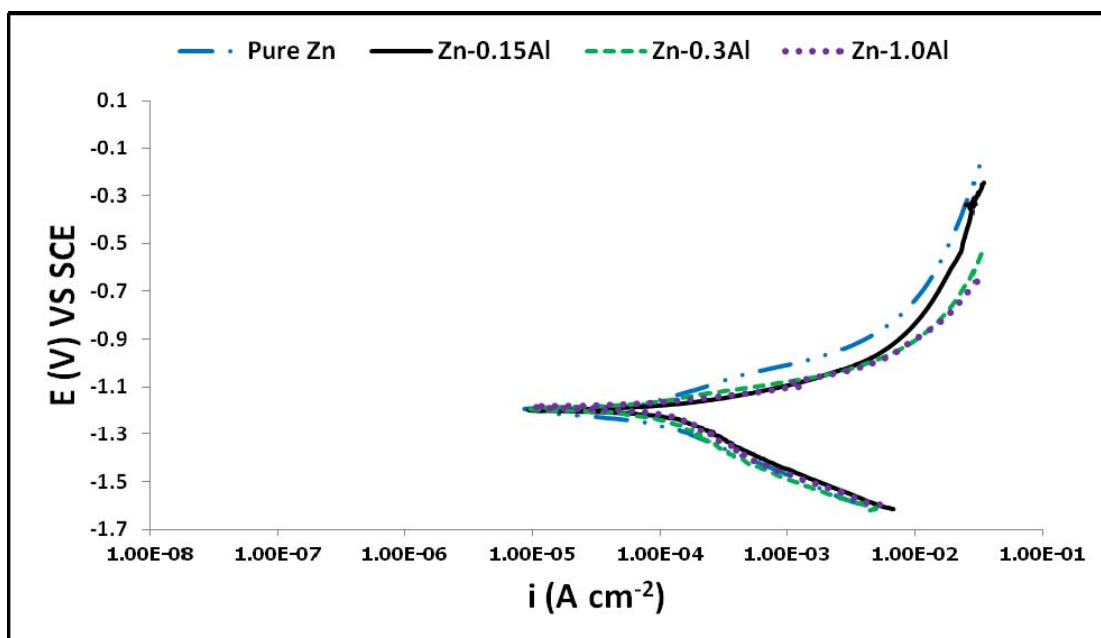
ภาพที่ 4.5 เส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกโพลาราไรเซชันของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่ม ที่เวลาแช่ 288 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.6 เส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกโพลาราไรเซชันของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่ม ที่เวลาแช่ 408 ชั่วโมง

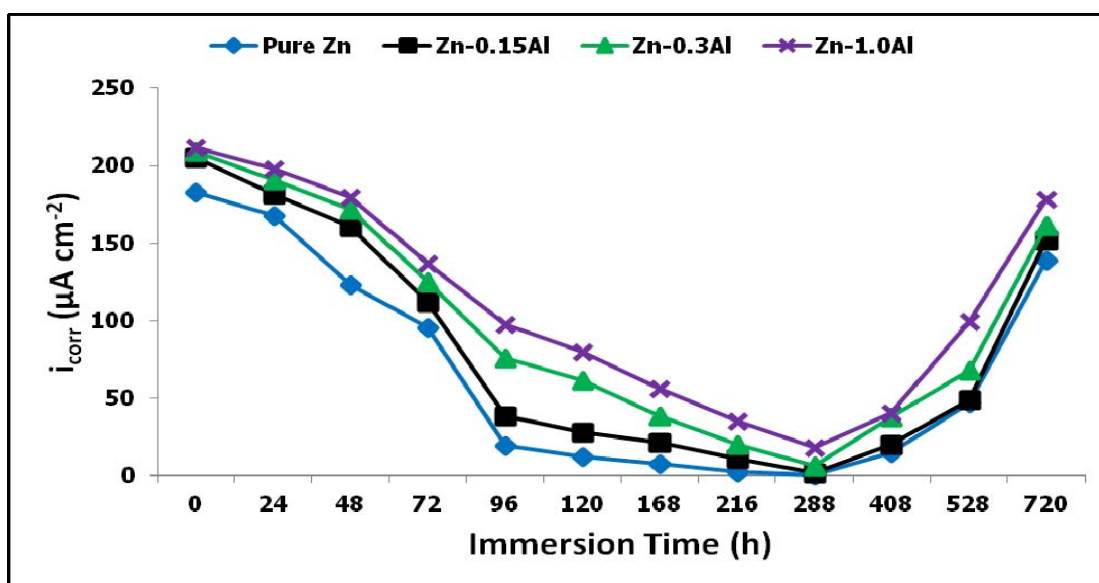


ภาพที่ 4.7 เส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกโพลาราไรเซชันของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่ม ที่เวลาแช่ 528 ชั่วโมง

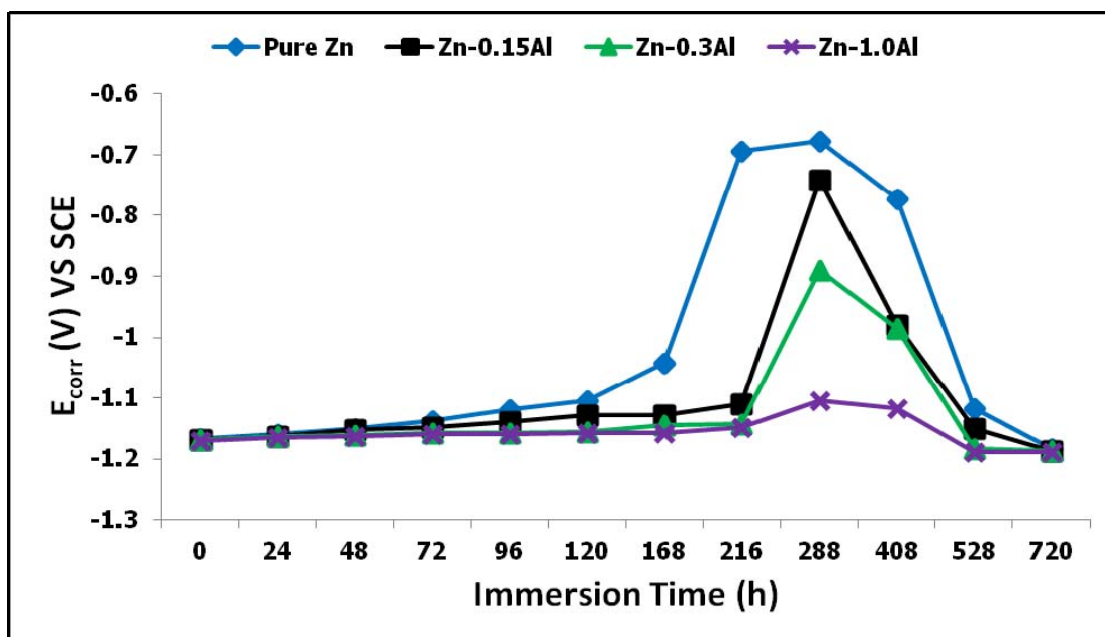


ภาพที่ 4.8 เส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกโพลาราไรเซชันของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่ม ที่เวลาแช่ 720 ชั่วโมง

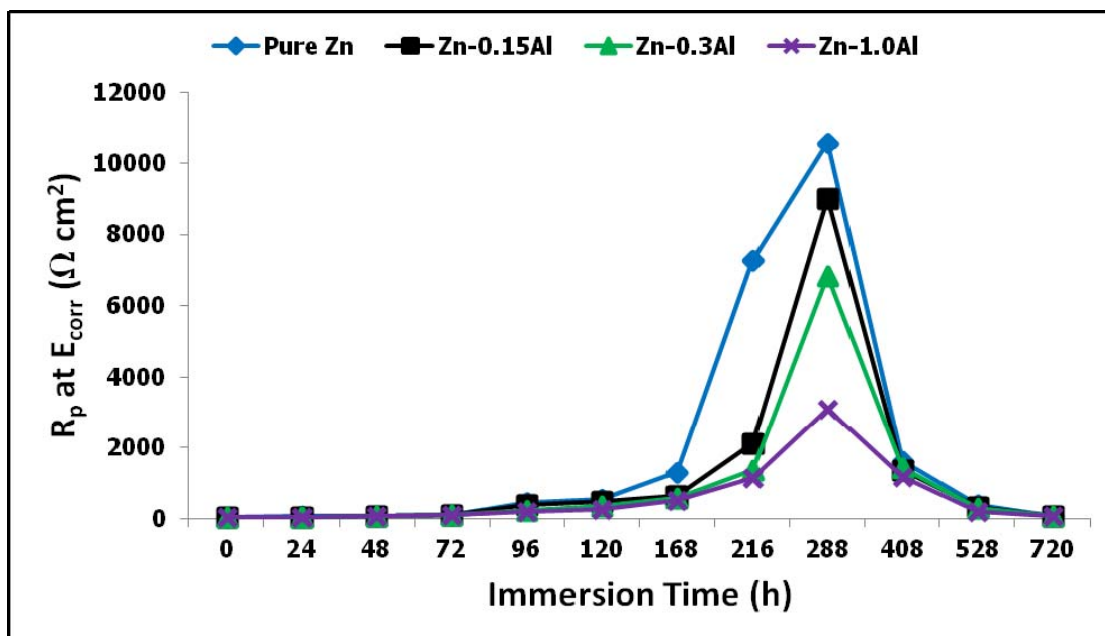
จากผลข้างต้นแสดงให้เห็นว่าเวลาแช่ส่งผลต่อการเกิดและการสลายตัวของฟิล์มพาสซีฟ สอดคล้องกับการเปรียบเทียบเส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิคแอนโอดิกโพลาริเซชันของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0% โดยน้ำหนัก ที่เวลาแช่ต่างๆ ดังแสดงในภาคผนวก ข.2 จากภาพจะเห็นได้ว่าสังกะสีทั้ง 4 กลุ่มมีค่าความหนาแน่นกระแสแอนโอดิกที่ลดลงเรื่อยๆ เมื่อเวลาแช่เพิ่มขึ้นจาก 0 จนถึง 288 ชั่วโมง แต่ที่เวลาแช่ตั้งแต่ 408 ชั่วโมงเป็นต้นไปค่าความหนาแน่นกระแสดังกล่าวกลับเพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับค่าความหนาแน่นกระแสกัดกร่อน (Corrosion Current Density, i_{corr}) ตามภาพที่ 4.9 ที่แสดงให้เห็นว่าเมื่อเวลาแช่เพิ่มขึ้นค่าดังกล่าวก็ค่อยๆ ลดลงจนถึงที่เวลา 288 ชั่วโมงและหลังจากนั้นก็กลับเพิ่มขึ้น สอดคล้องกันกับค่าศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อน (Corrosion Potential, E_{corr}) และค่าความต้านทานการโพลาริเซชันที่ศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อน (Polarization Resistance at E_{corr} , R_p at E_{corr}) ตามภาพที่ 4.10 และ 4.11 ที่แสดงว่าเมื่อเวลาแช่เพิ่มขึ้นค่าดังกล่าวก็ยิ่งมากขึ้นจนถึงที่เวลา 288 ชั่วโมงและหลังจากนั้นก็กลับลดลง ค่าทั้งหมดที่กล่าวไว้ข้างต้นสรุปไว้ในตารางที่ 4.1 จากตารางจะเห็นได้ว่าในแต่ละช่วงเวลาของการแช่สังกะสีบริสุทธิ์มีค่าเฉลี่ยของความหนาแน่นกระแสในช่วงเกิดฟิล์มและค่าความหนาแน่นกระแสกัดกร่อนที่ต่ำกว่าสังกะสีผสมอะลูมิเนียม สอดคล้องกันกับค่าศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อนและค่าความต้านทานการโพลาริเซชันที่ศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อน (สมการที่ใช้คำนวณแสดงอยู่ในภาคผนวก ค) ของสังกะสีบริสุทธิ์ที่มีค่ามากกว่าสังกะสีผสมอะลูมิเนียม ผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการเติมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0% โดยน้ำหนัก ทำให้สังกะสีมีความต้านทานการกัดกร่อนต่ำลง



ภาพที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสกัดกร่อนกับเวลาแช่ ของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0% โดยน้ำหนัก



ภาพที่ 4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อนกับเวลาแช่ ของสังกะสีบริสุทธิ์ และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0% โดยน้ำหนัก



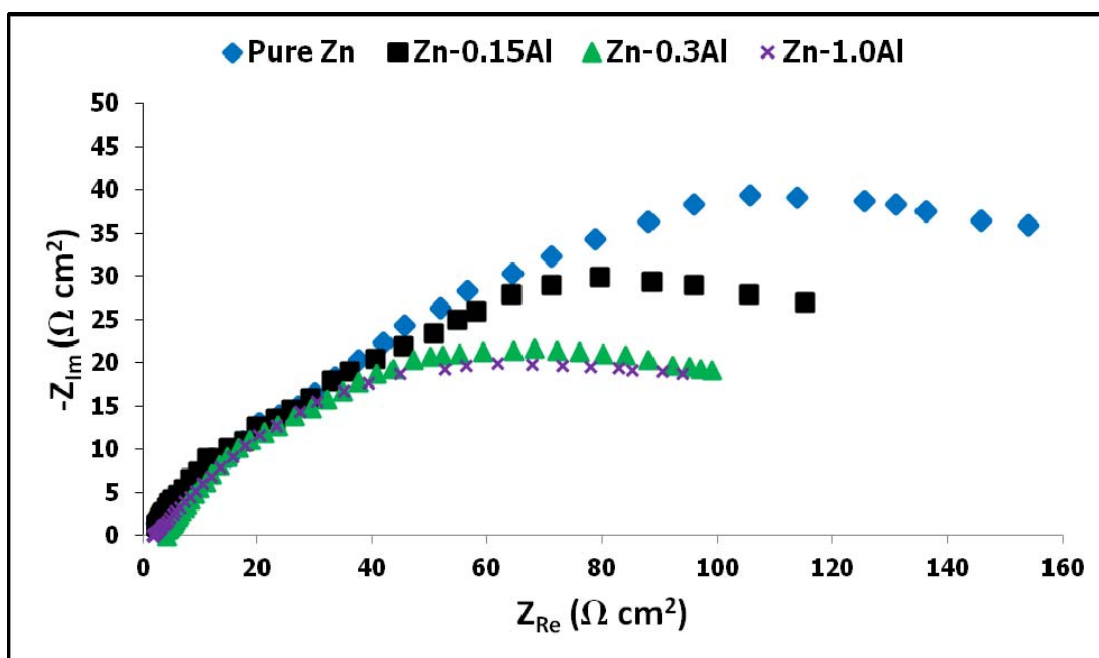
ภาพที่ 4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานการโพลาไรเซชันที่ศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อนกับเวลาแช่ ของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0% โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 4.1 ค่าศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อน (E_{corr}) ความหนาแน่นกระแสกัดกร่อน (i_{corr}) ค่าเฉลี่ยของความหนาแน่นกระแสในช่วงเกิดฟิล์ม (Average i_{pass}) และค่าความต้านทานการโพลาไรเซชันที่ศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อน (R_p at E_{corr}) ที่เวลาแช่ 48, 168, 288, 528 และ 720 ชั่วโมง ของสังกะสีบริสุทธิ์ และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0% โดยน้ำหนัก

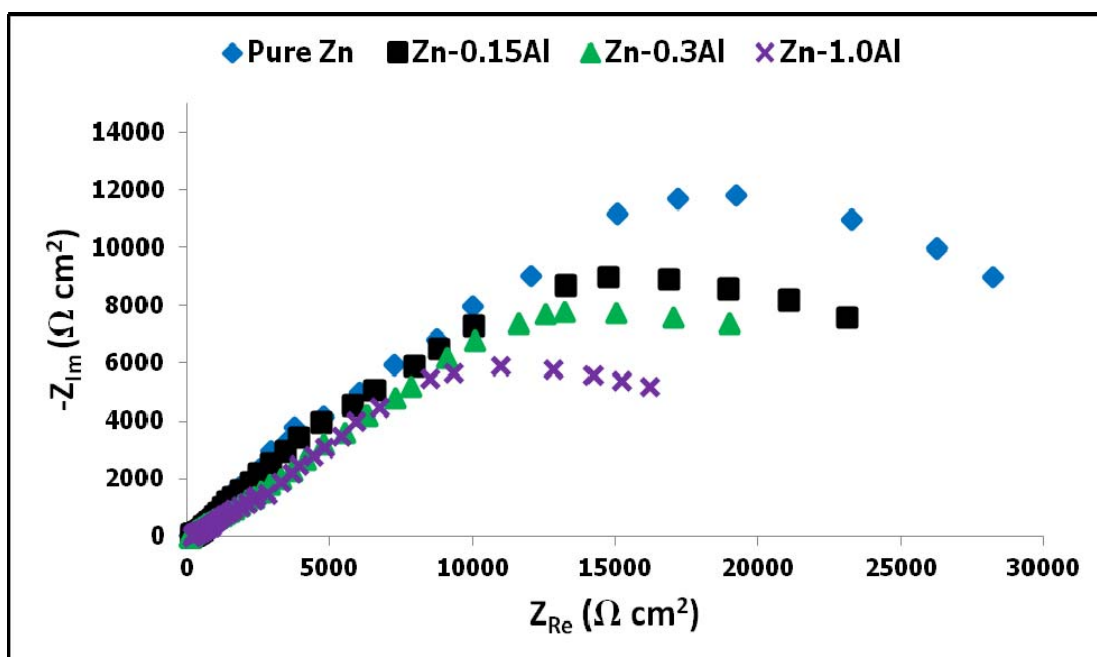
Alloys	Immersion Time (h)	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	Average i_{pass} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	R_p at E_{corr} (Ωcm^2)
Pure Zn	48	-1.150	123	-	89.5
	168	-1.042	7.61	72.4	1294
	288	-0.678	0.3	20.4	10582
	528	-1.118	47.4	-	394
	720	-1.183	139	-	82.5
Zn-0.15Al	48	-1.153	161	-	83
	168	-1.128	21.7	377	636
	288	-0.741	1.6	57.3	8999
	528	-1.151	49.1	-	317
	720	-1.187	152.4	-	80.4
Zn-0.3Al	48	-1.161	172	-	70.6
	168	-1.145	38.6	523	565
	288	-0.889	6.7	58.2	6838
	528	-1.183	68	-	287
	720	-1.187	161.2	-	78.9
Zn-1.0Al	48	-1.164	180	-	68.7
	168	-1.158	56.2	685	529
	288	-1.105	18.1	127	3088
	528	-1.188	100	-	216
	720	-1.188	178.5	-	78.7

4.2.2 การวัดค่าความต้านทานการกัดกร่อนที่ผิวสัมผัสระหว่างสังกะสีกับสารละลาย

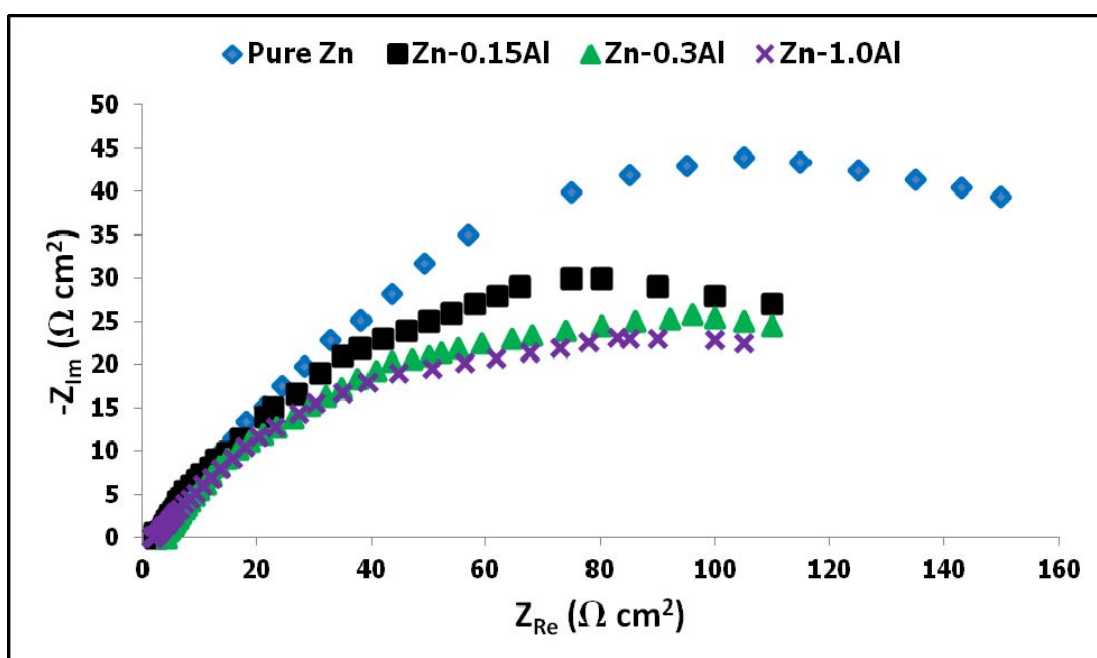
การศึกษาความต้านทานการกัดกร่อนที่ผิวสัมผัสระหว่างสังกะสีกับสารละลายด้วยวิธีการวัดความต้านทานเชิงซ้อน (EIS) ภายหลังจากการทำแอโนดิกโพลาไรเซชันที่เวลาแช่ 48, 288 และ 720 ชั่วโมง แสดงในรูปของกราฟไนควิสต์ (Nyquist Plot) ตามภาพที่ 4.12-4.14 สังกะสีทั้ง 4 กลุ่มแสดงกราฟไนควิสต์ในรูปของครึ่งวงกลมต่ำ (Depressed Semicircle) จากกราฟสามารถบอกค่าความต้านทานของชั้นฟิล์ม (Film Resistance) บนผิวของสังกะสีได้จากเส้นผ่านศูนย์กลางของรูปครึ่งวงกลม



ภาพที่ 4.12 กราฟไนควิสต์ของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่มหลังทำแอโนดิกโพลาไรเซชัน ที่เวลาแช่ 48 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.13 กราฟไนควิสต์ของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่มหลังทำแอโนดิกโพลาริเซชัน ที่เวลาแช่ 288 ชั่วโมง



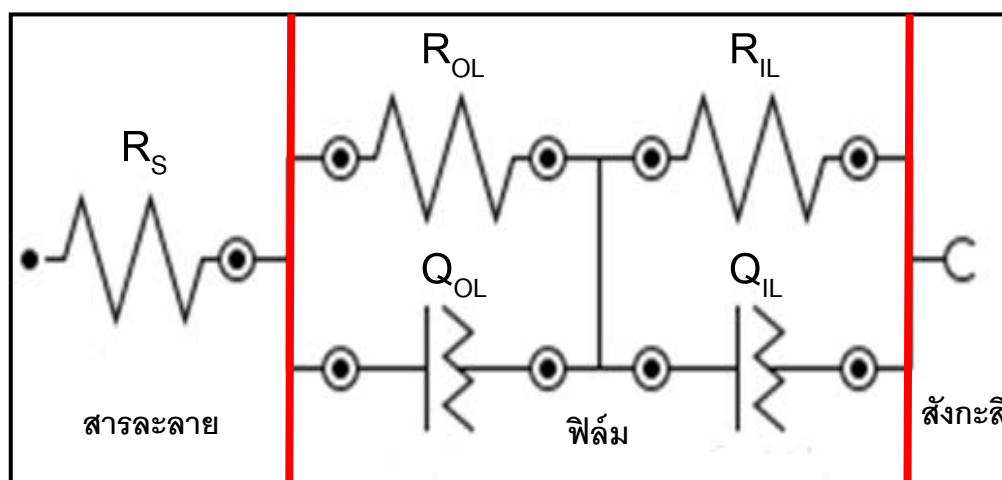
ภาพที่ 4.14 กราฟไนควิสต์ของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่มหลังทำแอโนดิกโพลาริเซชัน ที่เวลาแช่ 720 ชั่วโมง

นอกจากนี้ จากกราฟยังสามารถวิเคราะห์หาวงจรไฟฟ้าสมมูล (Equivalent Circuit) ที่แสดงถึงพฤติกรรมทางไฟฟ้าเคมีที่ผิวสัมผัสระหว่างสังกะสีกับสารละลายได้ ด้วยการวิเคราะห์จากโปรแกรมโนวา 1.7 วงจรที่ได้อยู่ในรูปของความต้านทานของสารละลาย (Solution Resistance, R_S) ต่ออนุกรมกับความต้านทาน (R_{OL}) ที่ต่อขนานกับการเก็บประจุ (Constant Phase Element, Q_{OL}) ของฟิล์มชั้นนอก และต่ออนุกรมกับความต้านทาน (R_{IL}) ที่ต่อขนานกับการเก็บประจุ (Q_{IL}) ของฟิล์มชั้นในหรือเขียนได้ในรูปวงจร [$R_S(R_{OL}Q_{OL})(R_{IL}Q_{IL})$] ตามแสดงในภาพที่ 4.15 วงจรที่ได้นี้มี ความคลาดเคลื่อนประมาณ 5% และมีส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard Deviation, χ^2) อยู่ในช่วงประมาณ 10^{-4} - 10^{-3}

Q หรือ Constant Phase Element (CPE) เป็นค่าที่ใช้แทนค่าการเก็บประจุ (Capacitance, C) ของฟิล์ม เนื่องจากในกระบวนการทางไฟฟ้าเคมีเป็นไปได้ยากที่จะมีค่าการเก็บประจุ 100% [27] ค่า Q เขียนได้ในรูปของสมการ [23]

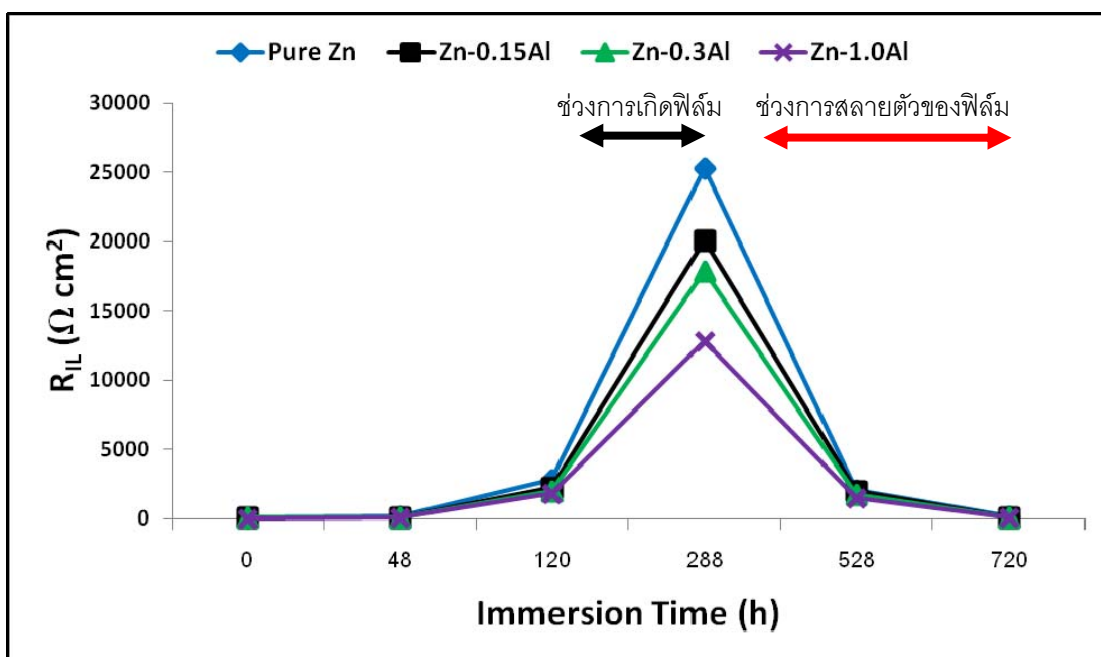
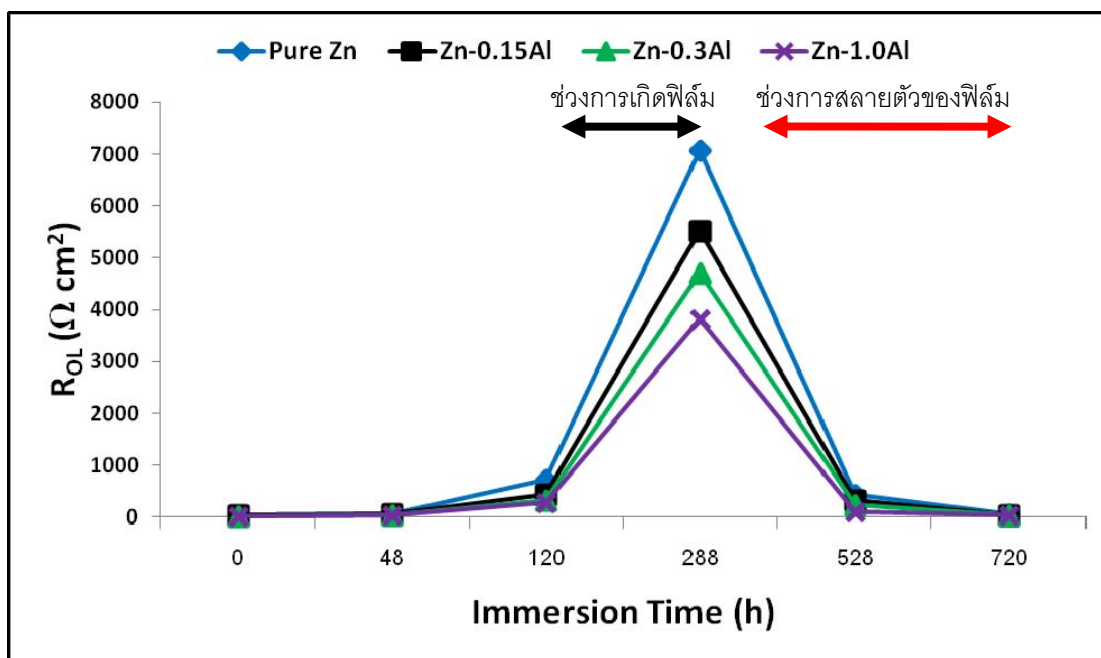
$$Q = Y_0(j\omega)^n \quad (4.1)$$

โดยที่ ω คือความถี่เชิงมุม (Angular Frequency) j คือค่าเชิงซ้อน (Complex Operator) Y_0 คือฟังก์ชันแอดมิตแตนซ์ (Admittance Function) และ n คือค่าสัมประสิทธิ์ที่มีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 โดยที่ถ้า $n = 1$, Q มีค่าสัมพันธ์กับการเก็บประจุ 100% (Pure Capacitance) แต่ถ้า $n = 0$, Q มีค่าสัมพันธ์กับความต้านทาน 100% (Pure Resistance) [28] สมการที่ (4.1) เป็นสมการที่รวมผลของความขรุขระ (Roughness) ความไม่สม่ำเสมอ (Heterogeneity) การดูดซับ (Adsorption) และความพรุน (Porosity) ที่ผิวของฟิล์มไว้ด้วย [29]

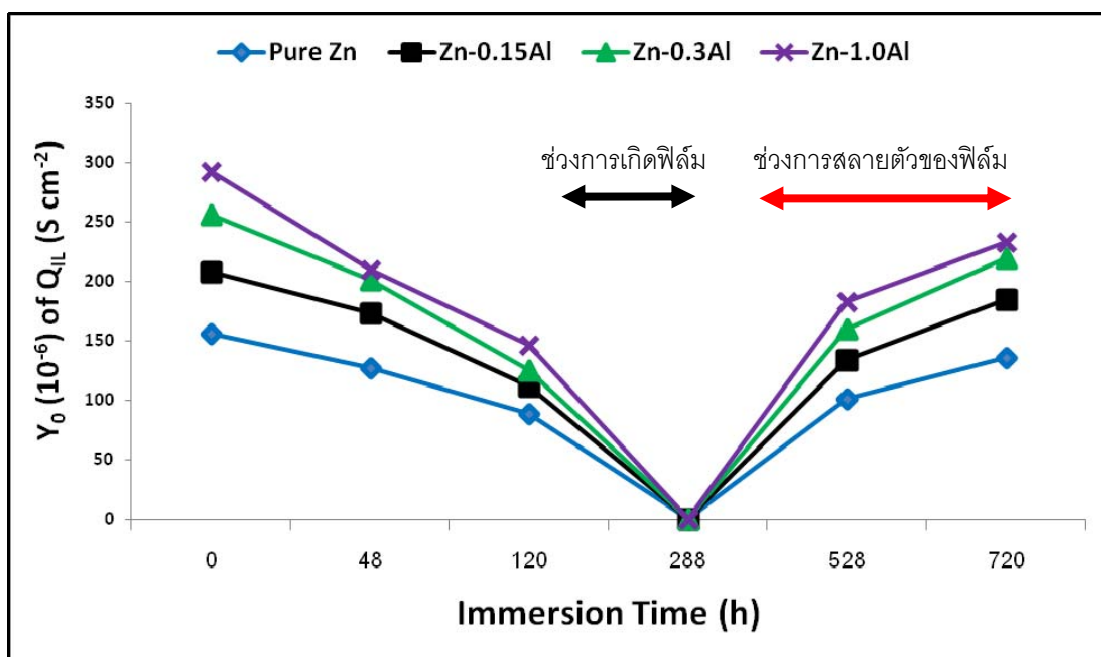
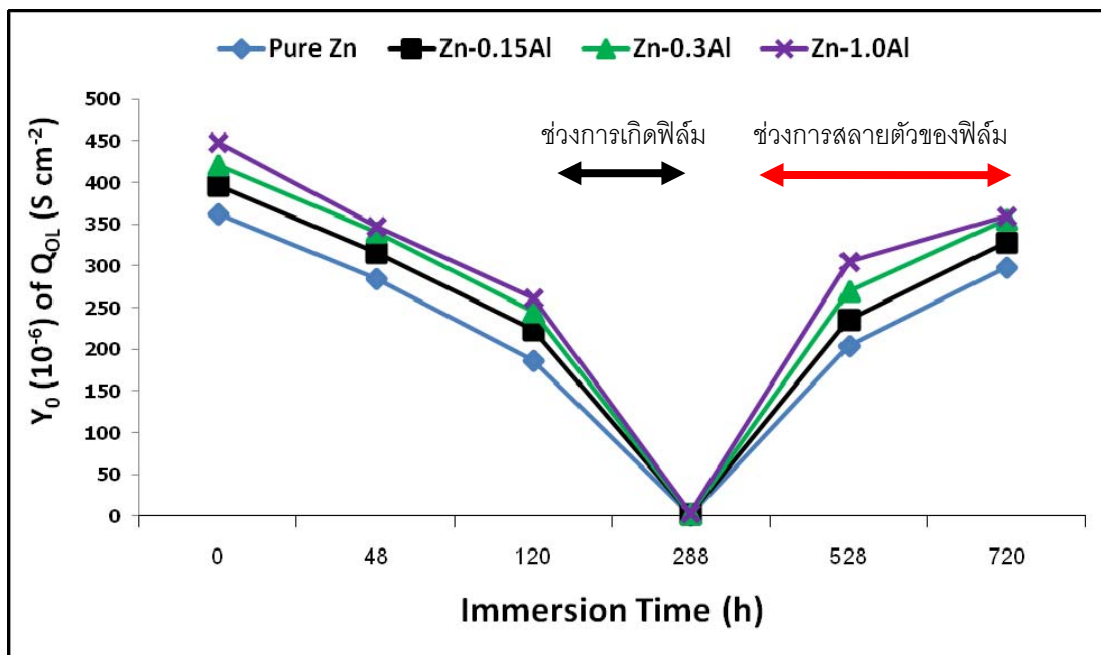


ภาพที่ 4.15 วงจรไฟฟ้าสมมูล

ภาพที่ 4.12 แสดงกราฟในคริวิตซ์ของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่มที่เวลาแช่ 48 ชั่วโมงและศักย์ไฟฟ้า -0.8 โวลต์ จากกราฟจะเห็นได้ว่าความต้านทานของชั้นฟิล์ม (R_{OL} และ R_{IL}) มีค่าค่อนข้างต่ำ ผลดังกล่าวบ่งชี้เป็นนัยว่าฟิล์มที่เกิดขึ้นบนผิวสังกะสีไม่ได้แสดงคุณสมบัติช่วยป้องกันหรือเป็นฟิล์มพาสซีฟ ในทางกลับกันที่เวลาแช่ 288 ชั่วโมงและที่ศักย์ไฟฟ้าในช่วงบริเวณการเกิดฟิล์มของสังกะสีแต่ละกลุ่ม (จากภาพที่ 4.5) ความต้านทานของชั้นฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อเปรียบเทียบกับที่ 48 ชั่วโมงดังแสดงในภาพที่ 4.13 ผลดังกล่าวบ่งชี้ว่าน่าจะมีฟิล์มพาสซีฟเกิดขึ้นบนผิวของสังกะสี โดยเมื่อเทียบกับสังกะสีบริสุทธิ์ สังกะสีผสมอะลูมิเนียมมีค่าความต้านทานของชั้นฟิล์มที่ต่ำกว่า แต่ที่เวลาแช่ 720 ชั่วโมงและศักย์ไฟฟ้า -0.8 โวลต์ ตามแสดงในภาพที่ 4.14 ค่าความต้านทานของชั้นฟิล์มกลับลดลงเมื่อเทียบกับที่ 288 ชั่วโมง จากผลดังกล่าวเป็นไปได้ว่าฟิล์มพาสซีฟบนผิวของสังกะสีเกิดการสลายตัว ค่าความต้านทานและการเก็บประจุของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่มที่เวลาแช่ 48, 288 และ 720 ชั่วโมงได้สรุปไว้ในตารางที่ 4.2 ส่วนกราฟในคริวิตซ์ที่เวลาแช่ 0, 120 และ 528 ชั่วโมงแสดงไว้ในภาคผนวก ข้อมูลที่ได้จากกราฟในคริวิตซ์ทั้งหมดถูกนำมาแสดงในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานของฟิล์มชั้นนอก (R_{OL}) และชั้นใน (R_{IL}) กับเวลาแช่ตามภาพที่ 4.16 จากกราฟจะเห็นได้ว่าที่เวลามากกว่า 120 ชั่วโมงขึ้นไป ค่าความต้านทานของฟิล์มชั้นนอกและชั้นในเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ สอดคล้องกับค่าการเก็บประจุของฟิล์มชั้นนอก (Q_{OL}) และชั้นใน (Q_{IL}) ในรูปของค่าแอดมิตแตนซ์ (Y_0) ที่ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ เช่นเดียวกันดังแสดงไว้ในภาพที่ 4.17 แต่ที่เวลาแช่มากกว่า 288 ชั่วโมงขึ้นไป ค่าความต้านทานของฟิล์มชั้นนอกและชั้นในกลับลดลง เช่นเดียวกับค่าการเก็บประจุของฟิล์มชั้นนอกและชั้นในที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ที่ทุกช่วงเวลาในการแช่จะสังเกตได้ว่าสังกะสีบริสุทธิ์มีค่าความต้านทานของฟิล์มชั้นนอกและชั้นในที่สูงกว่า สอดคล้องกันกับค่าการเก็บประจุของฟิล์มชั้นนอกและชั้นในที่น้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับสังกะสีผสมอะลูมิเนียม ด้วยเหตุนี้จึงแสดงว่าฟิล์มที่เกิดขึ้นบนผิวสังกะสีผสมอะลูมิเนียมมีความต้านทานการกัดกร่อนที่ต่ำกว่าสังกะสีบริสุทธิ์ ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าผลวิเคราะห์ที่ได้จากการวัดความต้านทานเชิงซ้อน สอดคล้องกับผลที่ได้จากเส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิคโพลาไรเซชันตามแสดงในภาพที่ 4.3-4.11 และตารางที่ 4.1



ภาพที่ 4.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานของฟิล์มชั้นนอก (R_{OL}) และชั้นใน (R_{IL}) กับเวลาแช่ ของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0% โดยน้ำหนัก



ภาพที่ 4.17 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเก็บประจุของฟิล์มชั้นนอก (Q_{OL}) และชั้นใน (Q_{IL}) กับเวลาแช่ ของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0% โดยน้ำหนัก

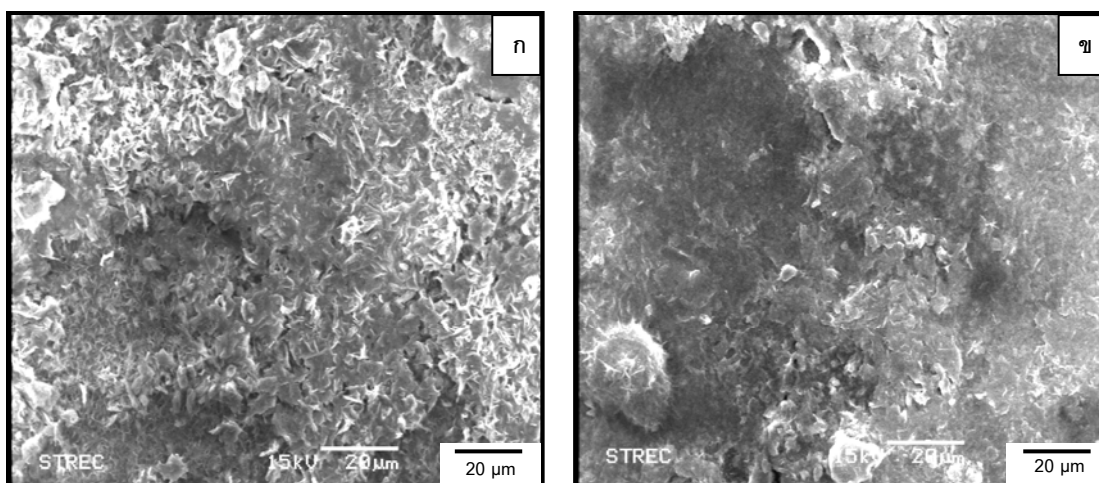
ตารางที่ 4.2 ค่าความต้านทานของสารละลาย (R_s), ค่าความต้านทานของชั้นฟิล์ม (R_{OL} , R_{IL}) และค่าการเก็บประจุของชั้นฟิล์ม (Q_{OL} , Q_{IL}) ที่เวลาแช่ 48, 288 และ 720 ชั่วโมง ของสังกะสีบริสุทธิ์ และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0% โดยน้ำหนัก

Alloys	Immersion Time (h)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{OL} ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_{OL} ($\text{S cm}^{-2} \text{ s}^n$)		R_{IL} ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_{IL} ($\text{S cm}^{-2} \text{ s}^n$)	
				Y_0 (10^{-6})	n		Y_0 (10^{-6})	n
Pure Zn	48	5.45	76.2	285	0.88	140	127	0.68
	288	5.5	7089	1.6	0.86	25295	0.07	0.7
	720	5.7	69.6	298	0.85	138	136	0.65
Zn-0.15Al	48	5.28	57.77	316	0.83	115.61	173	0.65
	288	5.81	5529	2.8	0.87	20146	0.1	0.69
	720	5.7	53.25	329	0.86	109.35	185	0.65
Zn-0.3Al	48	5.6	48.85	340	0.82	91.34	201	0.64
	288	5.48	4714	3.2	0.8	17840	0.12	0.68
	720	5.56	40.68	355	0.84	87.7	219	0.62
Zn-1.0Al	48	5.65	40.5	347	0.82	85.1	210	0.63
	288	5.48	3820	4.4	0.85	12790	0.16	0.68
	720	5.6	38.1	360	0.83	84.5	233	0.66

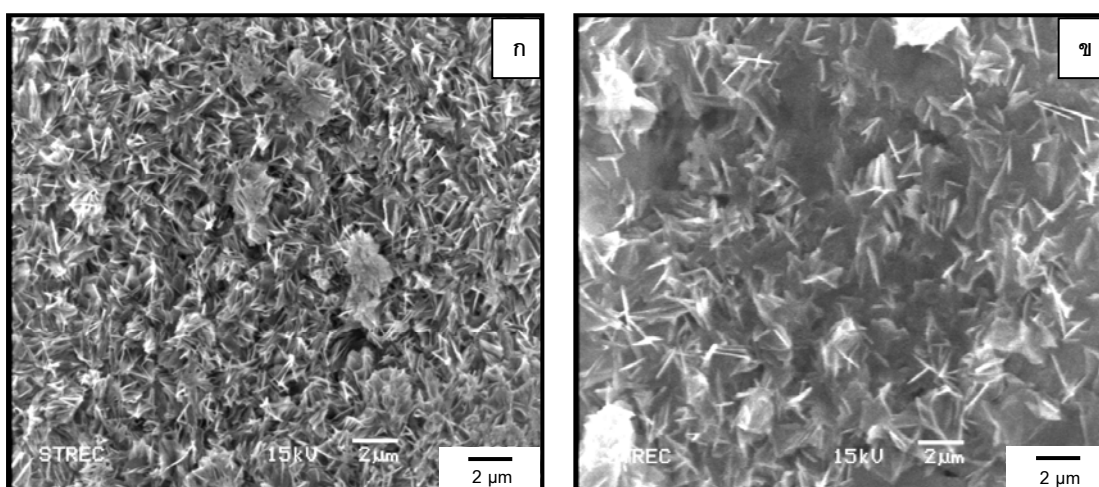
4.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะของฟิล์มพาสซีฟ

4.3.1 โครงสร้างของฟิล์มพาสซีฟ

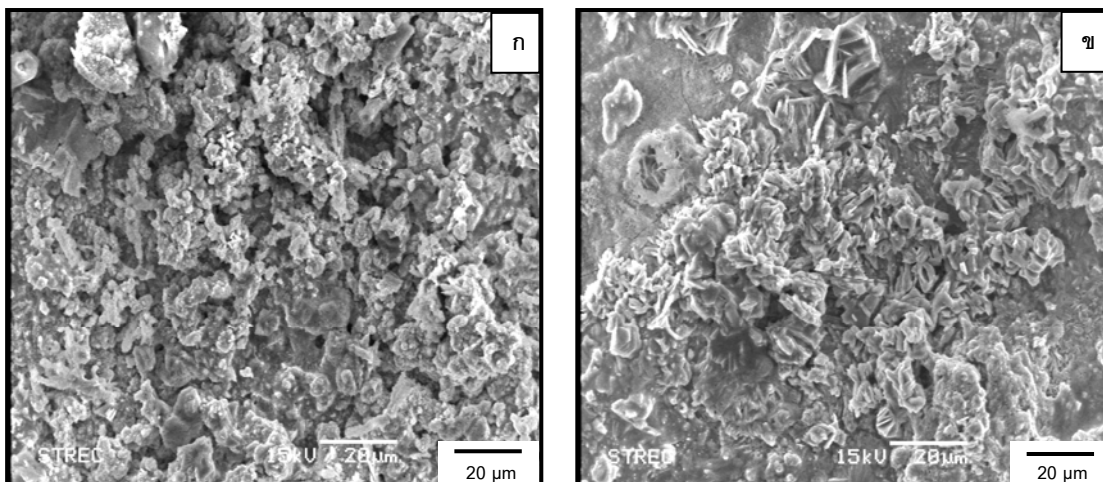
ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (SEM) ของฟิล์มที่เกิดขึ้นบนผิวของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนักหลังทำแอโนดิกโพลาไรเซชันที่เวลาแช่ 48, 288 และ 720 ชั่วโมงแสดงไว้ในภาพที่ 4.18-4.20 ที่เวลาแช่ 48 ชั่วโมงและศักย์ไฟฟ้า -0.8 โวลต์ ผลลัพธ์จากการกัดกร่อนที่เกิดขึ้นบนผิวของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก มีโครงสร้างแบบสนิมขาว (White Rust Structure) [19] ตามภาพที่ 4.18 สนิมขาวที่เกิดขึ้นไม่ได้แสดงคุณสมบัติป้องกันการกัดกร่อน ยืนยันด้วยผลจากเส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกโพลาไรเซชันที่ไม่ได้แสดงสภาพพาสซีฟตามภาพที่ 4.3 และผลจากการวัดความต้านทานเชิงซ้อนที่สังกะสีทั้งสองกลุ่มแสดงค่าความต้านทานของชั้นฟิล์มที่ค่อนข้างต่ำตามภาพที่ 4.12 โครงสร้างสนิมขาวที่พบมีลักษณะเป็นชั้นที่ค่อนข้างหนาและยึดติดกับผิวของสังกะสีได้ไม่ดี แต่ที่เวลาแช่ 288 ชั่วโมง สังกะสีบริสุทธิ์ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.3 โวลต์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนักที่ศักย์ไฟฟ้า -0.7 โวลต์ (จากภาพที่ 4.5) มีฟิล์มพาสซีฟเกิดขึ้นบนผิวตามภาพที่ 4.19 โครงสร้างของฟิล์มที่พบมีลักษณะคล้ายกิ่งหนามหรือเรียกว่า Tangles Structure [19] ซึ่งปกคลุมผิวของสังกะสีทั้งหมด เมื่อเปรียบเทียบกับสังกะสีบริสุทธิ์ โครงสร้างกิ่งหนามบนผิวสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนักมีการจัดเรียงตัวที่สม่ำเสมอน้อยกว่า ผลดังกล่าวบ่งชี้ว่าลักษณะโครงสร้างของฟิล์มขึ้นอยู่กับปริมาณอะลูมิเนียมและเวลาในการแช่ แต่ที่เวลาแช่ 720 ชั่วโมงและศักย์ไฟฟ้า -0.8 โวลต์ โครงสร้างกิ่งหนามบนผิวของสังกะสีทั้งสองกลุ่มกลับไม่พบตามแสดงในภาพที่ 4.20 จากภาพจะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าเกิดการสลายตัวของฟิล์มซึ่งสอดคล้องกับผลจากเส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกโพลาไรเซชันและการวัดความต้านทานเชิงซ้อน ตามภาพที่ 4.8 และ 4.14 ตามลำดับ จากที่กล่าวมาข้างต้นสามารถสรุปได้ว่าผลจากการตรวจสอบโครงสร้างของฟิล์ม นั้นสอดคล้องกับผลจากการทดลองทางไฟฟ้าเคมี ที่ทุกช่วงเวลาในการแช่



ภาพที่ 4.18 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (SEM) ของชั้นสกินชาวนมผิวของ (ก) สังกะสีบริสุทธิ์และ (ข) สังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก หลังทำแอโนดิกโพลาไรเซชัน ที่เวลาแช่ 48 ชั่วโมง



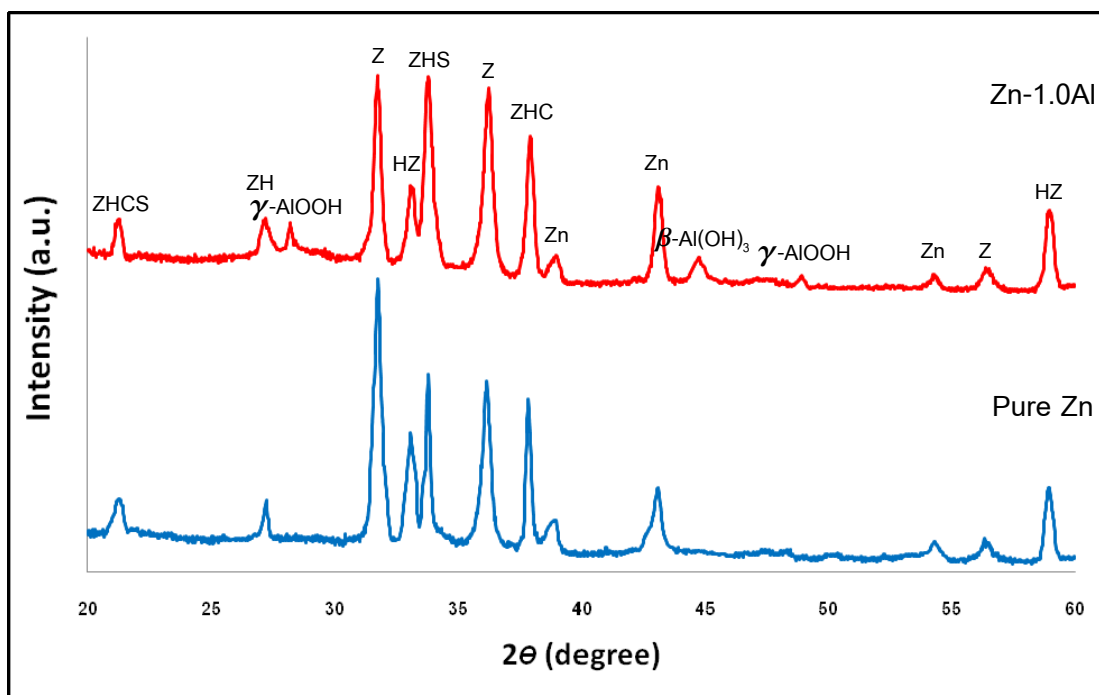
ภาพที่ 4.19 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (SEM) ของฟิล์มฟอสเฟตบนผิวของ (ก) สังกะสีบริสุทธิ์และ (ข) สังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก หลังทำแอโนดิกโพลาไรเซชัน ที่เวลาแช่ 288 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.20 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (SEM) ของฟิล์มพาสซีฟที่เกิดการสลายตัวบนผิวของ (ก) สังกะสีบริสุทธิ์และ (ข) สังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก หลังทำแอโนดิกโพลาไรเซชัน ที่เวลาแช่ 720 ชั่วโมง

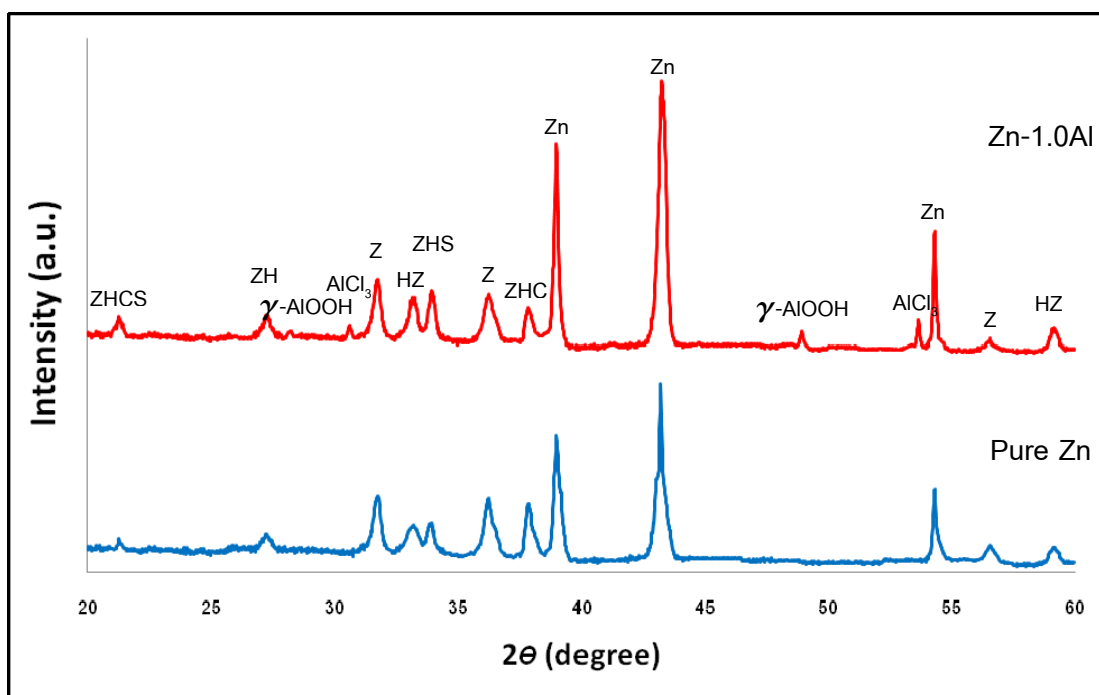
4.3.2 ส่วนผสมทางเคมีของฟิล์มพาสซีฟ

ส่วนผสมทางเคมีของฟิล์มพาสซีฟที่เกิดขึ้นบนผิวของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนักหลังทำแอโนดิกโพลาไรเซชันที่เวลาแช่ 288 และ 720 ชั่วโมง ถูกตรวจสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ดังแสดงในภาพที่ 4.21 และ 4.22 ที่เวลาแช่ 288 ชั่วโมง ผลจากการกราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในภาพที่ 4.21 แสดงให้เห็นว่ามีสารประกอบของสังกะสีและอะลูมิเนียมหลายตัวที่เป็นผลิตภัณฑ์จากการกัดกร่อนเกิดขึ้นที่ผิวสำหรับสังกะสีบริสุทธิ์ ได้แก่ สังกะสีออกไซด์ (ZnO) สังกะสีไฮดรอกไซด์ ($Zn(OH)_2$) สังกะสีไฮดรอกซีคาร์บอเนต ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) สังกะสีไฮดรอกซีคลอไรด์ ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$) สังกะสีไฮดรอกซีซัลเฟต ($Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 4H_2O$) และสังกะสีไฮดรอกซีคลอโรซัลเฟต ($Zn_{12}(OH)_{15}(SO_4)_3Cl_3 \cdot 5H_2O$) สารประกอบเหล่านี้เป็นสารประกอบของสังกะสีที่ถูกออกซิไดซ์ (Oxidized Zinc Species) [30] ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีสมบัติป้องกันการกัดกร่อน ส่วนสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก พบแกมมาอะลูมิเนียมออกไซด์ไฮดรอกไซด์ ($\gamma-AlOOH$, Boehmite) และเบต้าอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ($\beta-Al(OH)_3$, Nordstrandite) ด้วย สำหรับ ชื่อ สูตรเคมี และตัวอย่างของสารประกอบเหล่านี้ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.3



ภาพที่ 4.21 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) สำหรับฟิล์มพาสซีฟบนผิวของสังกะสีบริสุทธิ์ และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก หลังทำแอโนดิกโพลาไรเซชัน ที่เวลาแช่ 288 ชั่วโมง

การปรากฏอยู่ของแกมมาอะลูมิเนียมออกไซด์ไฮดรอกไซด์ และเบต้าอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ในฟิล์มบนผิวของสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก ทำให้ความต้านทานของชั้นฟิล์ม ลดลงและความหนาแน่นกระแสในช่วงเกิดฟิล์มเพิ่มขึ้น ยืนยันด้วยผลจากการวัดความต้านทานเชิงซ้อน และเส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกโพลาไรเซชันตามภาพที่ 4.13 และ 4.5 ตามลำดับ และที่เวลาแช่ 720 ชั่วโมงผลจากกราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในภาพที่ 4.22 ก็แสดงให้เห็นว่าฟิล์มเกิดการสลายตัวจริง เนื่องจากพีคของสารประกอบของสังกะสีที่ถูกออกซิไดซ์ลดลงและพีคของเนื้อพื้นสังกะสีมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับที่เวลาแช่ 288 ชั่วโมง ส่วนสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก ไม่พบพีคของเบต้าอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์แต่กลับพบพีคของอะลูมิเนียมคลอไรด์ ($AlCl_3$) แทน ผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าผลจากการตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีของฟิล์ม สอดคล้องกับผลจากการทดลองทางไฟฟ้าเคมีและผลจากการตรวจสอบโครงสร้างของฟิล์ม ว่าที่เวลาแช่ 288 ชั่วโมงมีฟิล์มพาสซีฟเกิดขึ้นบนผิวของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก แต่ที่เวลา 720 ชั่วโมงฟิล์มดังกล่าวเกิดการสลายตัว



ภาพที่ 4.22 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) สำหรับฟิล์มพาสซีฟที่เกิดการสลายตัวบนผิวของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก หลังทำแอนอดิกโพลาไรเซชันที่เวลาแช่ 720 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.3 แสดงชื่อ สูตรเคมี และตัวย่อของสารประกอบต่างๆ ของสังกะสีและอะลูมิเนียม

ชื่อ	สูตรเคมี	ตัวย่อ
สังกะสีออกไซด์ (Zinc oxide, Zincite)	ZnO	Z
สังกะสีไฮดรอกไซด์ (Zinc hydroxide)	Zn(OH) ₂	ZH
สังกะสีไฮดรอกไซด์คาร์บอเนต (Zinc hydroxycarbonate)	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆	HZ
สังกะสีไฮดรอกไซด์คลอไรด์ (Zinc hydroxychloride)	Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ •H ₂ O	ZHC
สังกะสีไฮดรอกไซด์ซัลเฟต (Zinc hydroxysulfate)	Zn ₄ SO ₄ (OH) ₆ •4H ₂ O	ZHS
สังกะสีไฮดรอกไซด์คลอโรซัลเฟต (Zinc hydroxychlorosulfate)	Zn ₁₂ (OH) ₁₅ (SO ₄) ₃ Cl ₃ •5H ₂ O	ZHCS
แกมมาอะลูมิเนียมออกไซด์ไฮเดรต (Gamma aluminium oxide hydrate, Boehmite)	γ-AlOOH	-
เบต้าอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ (Beta aluminium hydroxide, Nordstrandite)	β-Al(OH) ₃	-
Aluminium chloride	AlCl ₃	-

4.4 ผลของขนาดเกรน

จากภาพที่ 4.1 จะเห็นได้ว่าสังกะสีทั้ง 4 กลุ่มแสดงโครงสร้างเกรนชนิดอิกวิแอกซ์ (Equiaxed Grain) ทั้งหมด และการเติมอะลูมิเนียม (0.15-1.0%โดยน้ำหนัก) ทำให้สังกะสีมีขนาดเกรนเล็กลง โดยที่สังกะสีบริสุทธิ์ สังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0%โดยน้ำหนัก มีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ 322, 259, 195 และ 170 ไมครอน ตามลำดับ (วิธีคำนวณหาขนาดเฉลี่ยของเกรน แสดงอยู่ในภาคผนวก ข) ผลดังกล่าวบ่งชี้ว่าขนาดเกรนน่าจะมีผลต่ออัตราการละลาย (Dissolution Rate) ของสังกะสี สังเกตได้จากเส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกโพลาริเซชัน (ภาพที่ 4.3-4.8) ที่แสดงให้เห็นว่าสังกะสีผสมอะลูมิเนียมมีค่าความหนาแน่นกระแสแอโนดิกที่มากกว่าสังกะสีบริสุทธิ์ ซึ่งค่าความหนาแน่นกระแสดังกล่าวเป็นตัวบ่งชี้ถึงการละลายแบบแอโนดิก (Anodic Dissolution) การที่เกรนมีขนาดเล็กซึ่งทำให้พื้นที่ผิวของขอบเกรน (Grain Boundary) เพิ่มขึ้น [31] น่าจะมีผลทำให้สังกะสีละลายได้สม่ำเสมอมากขึ้น ดังนั้นจึงช่วยลดโอกาสการตกตะกอนเป็นฟิล์มพาสซีฟได้ สอดคล้องกับผลจากเส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกโพลาริเซชัน (ภาพที่ ข.4 และ ข.5) ที่แสดงให้เห็นว่า ที่เวลาแช่ 96 และ 120 ชั่วโมง สังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15%โดยน้ำหนักเหมือนจะมีบริเวณการเกิดฟิล์ม แต่สังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.3 และ 1.0%โดยน้ำหนักกลับไม่มี

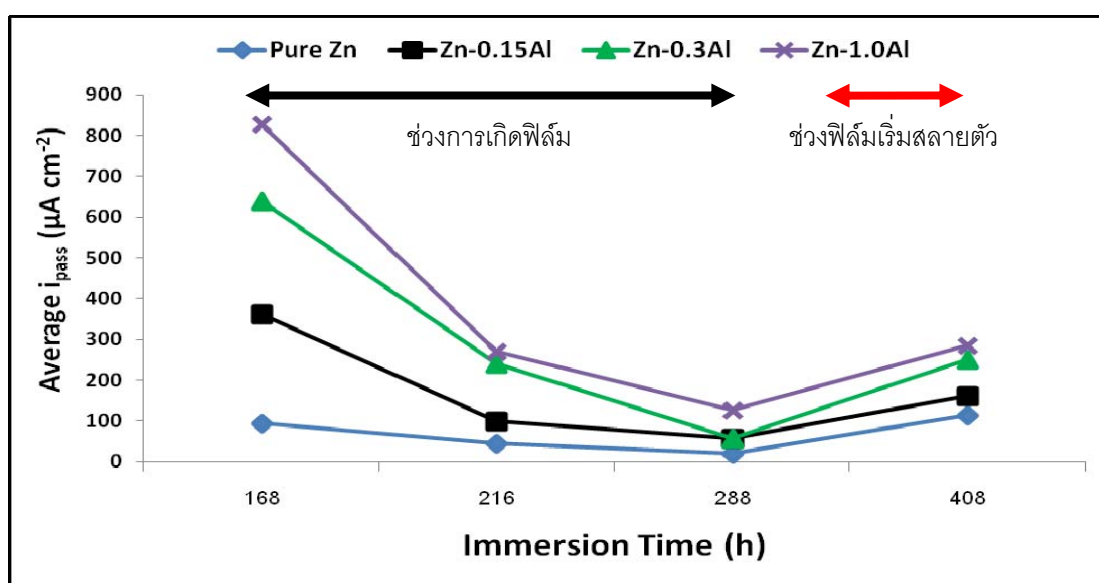
ผลข้างต้นสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ares และ Gassa [32] ที่ศึกษาผลของขนาดเกรนต่อพฤติกรรมการกัดกร่อนของโลหะผสมสังกะสี-อะลูมิเนียมที่มีโครงสร้างเกรนชนิดอิกวิแอกซ์ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3%โดยน้ำหนัก ผลที่ได้พบว่าอะลูมิเนียมทำให้ขนาดเกรนของสังกะสีเล็กลงซึ่งส่งผลให้ความต้านทานการกัดกร่อนของโลหะผสมสังกะสี-อะลูมิเนียมลดลง

4.5 ผลของเวลาแช่

จากผลการทดลองทางไฟฟ้าเคมี จะเห็นได้ว่าเวลาแช่มีผลอย่างมากต่อการเกิดและการสลายตัวของฟิล์มพาสซีฟบนผิวของสังกะสี โดยในช่วง 0-120 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์จากการกัดกร่อนที่เกิดขึ้นบนผิวของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0%โดยน้ำหนัก มีลักษณะเป็นชั้นที่ค่อนข้างหนาและยึดติดกับผิวของสังกะสีได้ไม่ดีเรียกว่าสนิมขาว (ตามภาพที่ 4.18) ซึ่งเป็นลักษณะของฟิล์มที่ไม่ได้ป้องกันการกัดกร่อน เนื่องจากผลการวัดความต้านทานเชิงซ้อนแสดงให้เห็นว่าสังกะสีทั้งสองกลุ่มมีค่าความต้านทานของชั้นฟิล์มที่ค่อนข้างต่ำ (ภาพที่ 4.16) และมีค่าการเก็บประจุของชั้นฟิล์มที่ค่อนข้างสูง (ภาพที่ 4.17) แต่ที่เวลาแช่มากกว่า 120 ชั่วโมงขึ้นไปจนถึงประมาณ 288 ชั่วโมง ทั้งสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0%โดยน้ำหนักแสดงสภาพ

พาสซีฟ สังเกตได้จากเส้นกราฟโพเทนชิโอดีนามิคโพลาริเซชัน (เช่นภาพที่ 4.4 และ 4.5) สอดคล้องกับผลการวัดความต้านทานเชิงซ้อน ที่ค่าความต้านทานของชั้นฟิล์มเพิ่มขึ้นและค่าการเก็บประจุของชั้นฟิล์มลดลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเปรียบเทียบกับในช่วง 0-120 ชั่วโมง (ภาพที่ 4.16 และ 4.17) ฟิล์มพาสซีฟที่เกิดขึ้นมีโครงสร้างแบบกิ่งหนาม (ภาพที่ 4.19) ซึ่งเป็นสารประกอบของสังกะสีและอะลูมิเนียมหลายชนิดยืนยันด้วยกราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (ภาพที่ 4.21) การเรียงตัวของโครงสร้างกิ่งหนามมีความสม่ำเสมอและยึดติดกับผิวสังกะสีได้ดีกว่าสนิมขาว จึงป้องกันการกัดกร่อนได้ดีกว่า แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเวลาแช่มากกว่า 288 ชั่วโมงขึ้นไปจนถึง 720 ชั่วโมง ฟิล์มพาสซีฟบนผิวของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนักเริ่มเกิดการสลายตัว ยืนยันด้วยผลจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาดและกราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (เช่นภาพที่ 4.20 และ 4.22) การสลายตัวของฟิล์มสอดคล้องกับค่าความต้านทานของชั้นฟิล์มที่ลดลงและค่าการเก็บประจุของชั้นฟิล์มที่เพิ่มขึ้น (ภาพที่ 4.16 และ 4.17) รวมถึงผลจากเส้นกราฟโพเทนชิโอดีนามิคโพลาริเซชันที่ไม่ได้แสดงสภาพพาสซีฟให้เห็นด้วย (ภาพที่ 4.7 และ 4.8)

ภาพที่ 4.23 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าเฉลี่ยของความหนาแน่นกระแสในช่วงเกิดฟิล์มกับเวลาแช่ ซึ่งยืนยันว่าที่เวลาแช่มากกว่า 288 ชั่วโมงขึ้นไปฟิล์มเริ่มเกิดการสลายตัวจริง เนื่องจากค่าเฉลี่ยของความหนาแน่นกระแสในช่วงเกิดฟิล์มเพิ่มขึ้นที่เวลาแช่ 408 ชั่วโมง และหลังจากนั้นสภาพพาสซีฟได้หายไปที่เวลาแช่ 528 และ 720 ชั่วโมง (ภาพที่ 4.7 และ 4.8)



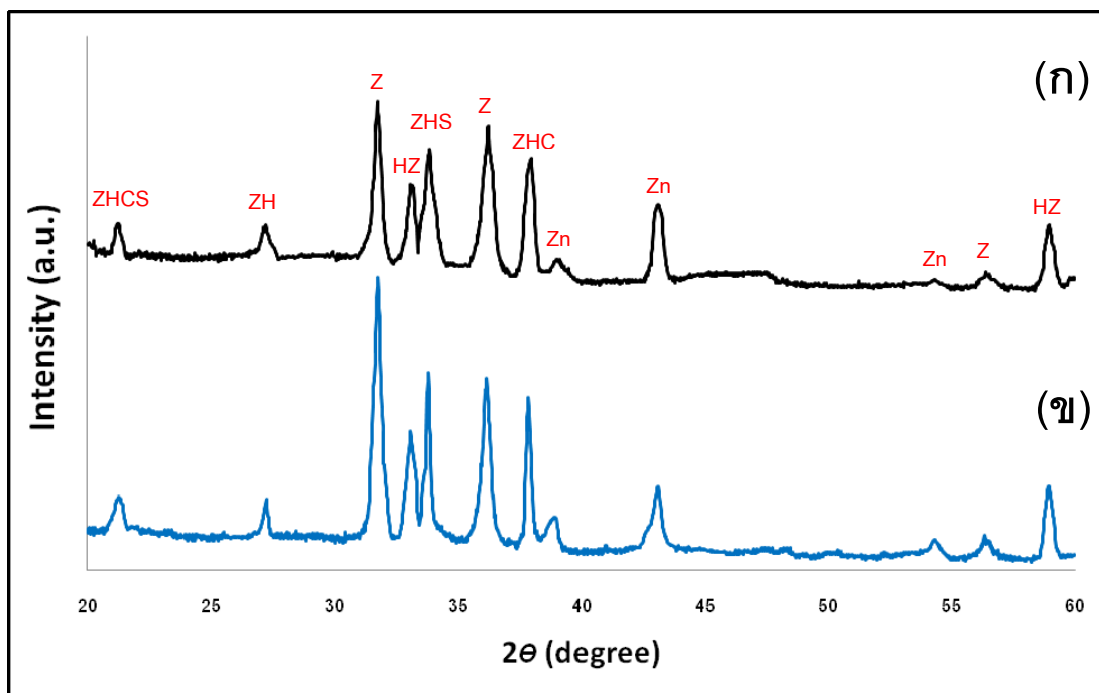
ภาพที่ 4.23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าเฉลี่ยของความหนาแน่นกระแสในช่วงเกิดฟิล์มกับเวลาแช่ ของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0% โดยน้ำหนัก

จากที่กล่าวมาทั้งหมดข้างต้นจึงสรุปได้ว่า เวลาแช่มีผลต่อการเกิดและการสลายตัวของฟิล์มพาสซีฟเป็นอย่างมาก สอดคล้องกับงานวิจัยของ Ligier และคณะ [24] และ Odnevall กับ Leygraf [25] ตามที่แสดงในหัวข้อ 2.7 แต่อย่างไรก็ตาม งานวิจัยดังกล่าวไม่ได้ทดลองที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสและใช้สารละลายที่แตกต่างจากงานวิจัยนี้ ดังนั้นเวลาที่เกิดและสลายตัวของฟิล์มจึงแตกต่างกัน

4.6 ผลของการเติมอะลูมิเนียม

4.6.1 การเกิดฟิล์มพาสซีฟ

เส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกโพลาริเซชันของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0% โดยน้ำหนัก (ภาพที่ 4.4-4.6) แสดงให้เห็นว่ามีบริเวณการเกิดฟิล์มในช่วงกว้างหรือมีการละลายในช่วงแอคทีฟ (Active Dissolution Region) น้อย ซึ่งอาจแสดงว่าฟิล์มพาสซีฟบนผิวของสังกะสีเกิดจากการทำปฏิกิริยากับสารออกซิไดซ์ (Oxidizing Agent) ในสารละลายเรียกว่าการเกิดฟิล์มได้เองตามธรรมชาติ (Spontaneous Passivation) [15, 33] เนื่องจากในน้ำทะเลเทียมมีไอออนลบอยู่หลายชนิด เช่น คลอไรด์ (Cl^-) ซัลเฟต (SO_4^{2-}) และอื่นๆ รวมถึงคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) จากอากาศ สภาพที่มีไอออนเหล่านี้ อาจส่งผลต่อการเกิดฟิล์มพาสซีฟ ฟิล์มพาสซีฟบนผิวของสังกะสีสามารถเกิดได้เองตามธรรมชาติและจากการบังคับศักย์ไฟฟ้า ข้อมูลจากกราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ในภาพที่ 4.24 แสดงให้เห็นว่าสมมติฐานข้างต้นเป็นจริง ที่เวลาแช่ 288 ชั่วโมงก่อนการทำแอดโนติกโพลาริเซชัน ที่ผิวของสังกะสีบริสุทธิ์มีฟิล์มเกิดขึ้น และเป็นฟิล์มที่มีส่วนผสมทางเคมีใกล้เคียงกับหลังทำแอดโนติกโพลาริเซชัน



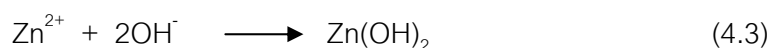
ภาพที่ 4.24 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) สำหรับฟิล์มพาสซีฟบนผิวของสังกะสีบริสุทธิ์ (ก) ก่อนทำและ (ข) หลังทำแอโนดิกโพลาริเซชัน ที่เวลาแช่ 288 ชั่วโมง

จากวงจรไฟฟ้าสมมูลตามที่แสดงในภาพที่ 4.15 และจากรายงานการวิจัย ปฏิบัติการที่เป็นไปได้ทั้งหมดซึ่งเกี่ยวข้องกับการเกิดฟิล์มสองชั้นบนผิวของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม สามารถสรุปได้ดังนี้

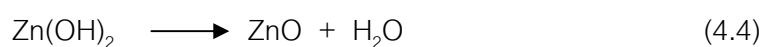
สำหรับสังกะสีบริสุทธิ์ ระหว่างการกัดก่อนในน้ำทะเลเทียม การละลายของสังกะสีเกิดขึ้นตามปฏิกิริยาดังต่อไปนี้ [33]



และ



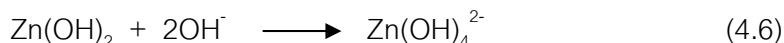
เมื่อสภาพพาสซีฟเกิดขึ้นบนผิวของสังกะสี สังกะสีออกไซด์ปรากฏเป็นฟิล์มชั้นในซึ่งเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการดึงน้ำออก (Dehydration Reaction) ของสังกะสีไฮดรอกไซด์ดังนี้ [34, 35]



และภายหลังจากการเกิดสังกะสีออกไซด์ สังกะสีออกไซด์หรือสังกะสีไฮดรอกไซด์ส่วนหนึ่งจะละลายและทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ (OH⁻) จากสารละลาย เกิดเป็นไอออนซิงค์เกต (Zn(OH)₄²⁻) ตามปฏิกิริยาดังต่อไปนี้ [34, 36]

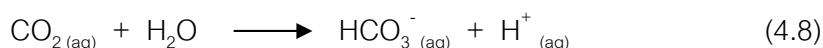
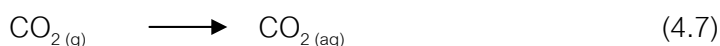


หรือ

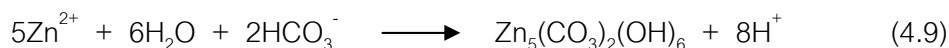


และเมื่อสารละลายที่บริเวณผิวของสังกะสีอยู่ในสภาพอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturated) ด้วยไอออนซิงค์เกต สังกะสีไฮดรอกไซด์จึงเกิดการตกตะกอนเป็นฟิล์มชั้นนอกที่ผิว [34]

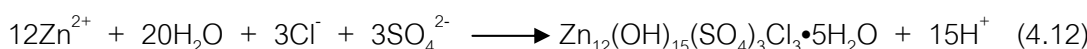
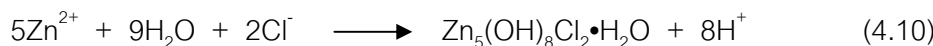
จากนั้น เมื่อก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) จากอากาศละลายลงในสารละลาย จึงมีไอออนไบคาร์บอเนต (HCO₃⁻) เกิดขึ้น ตามปฏิกิริยาดังต่อไปนี้



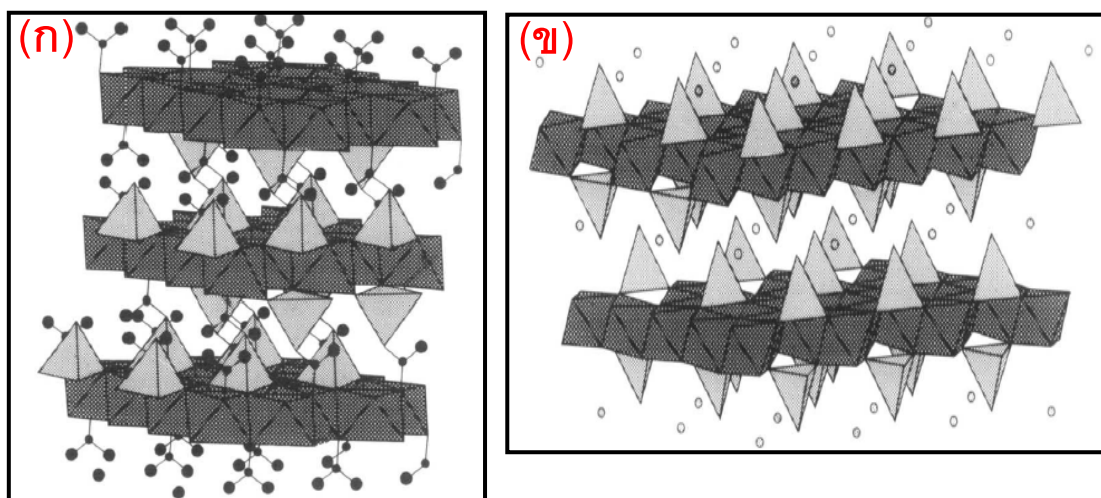
หลังจากนั้น HCO₃⁻ จะทำปฏิกิริยากับ Zn²⁺ และ H₂O เกิดเป็นสารประกอบ Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ กับ H⁺ ตามปฏิกิริยาดังนี้ [37]



นอกจากนี้ Zn²⁺ และ H₂O ยังทำปฏิกิริยากับ Cl⁻ และ SO₄²⁻ จากสารละลายแล้วเกิดเป็นสารประกอบอื่นๆ และ H⁺ ตามปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้น ดังนี้



สารประกอบจากสมการ (4.9)-(4.12) ได้แก่ Zn₅(CO₃)₂(OH)₆, Zn₅(OH)₈Cl₂•H₂O, Zn₄SO₄(OH)₆•4H₂O และ Zn₁₂(OH)₁₅(SO₄)₃Cl₃•5H₂O คือ สารประกอบเกลือสังกะสีมูลฐาน (Basic Zinc Salts, BZS) [38] ซึ่งเป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์ซิงค์ที่ประกอบด้วย Zn(OH)₂ ที่มีโครงสร้างแผ่น (Sheet Structure) กับ CO₃²⁻, Cl⁻ และ SO₄²⁻ ตามแสดงในภาพที่ 4.25 ไอออนเหล่านี้สร้างพันธะกับ Zn(OH)₂ ได้ไม่แข็งแรงมากนัก เนื่องจากเกิดกลไกการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-exchange Mechanisms) ระหว่างตัวโครงสร้างแผ่น [25] ดังนั้น สารประกอบเกลือสังกะสีมูลฐานจึงดูเหมือนมีลักษณะเป็นชั้นที่เต็มไปด้วยรูพรุน และยึดติดกับผิวสังกะสีได้ไม่ค่อยดีนัก

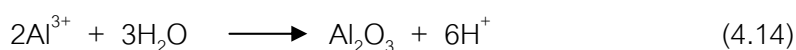


ภาพที่ 4.25 แสดงโครงสร้างแผ่น (Sheet Structure) ของ (ก) สังกะสีไฮดรอกไซด์คาร์บอเนต ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) และ (ข) สังกะสีไฮดรอกไซด์คลอไรด์ ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$) [25]

สำหรับสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก การละลายของอะลูมิเนียม (ที่อยู่ในเนื้อพื้นสังกะสี) เกิดขึ้นตามปฏิกิริยาดังต่อไปนี้



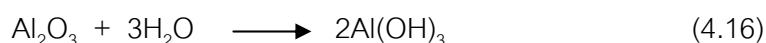
เมื่อสภาพพาสซีฟเกิดขึ้น อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ปรากฏเป็นฟิล์มชั้นใน ซึ่งคาดว่าเกิดจากปฏิกิริยา [7]



อะลูมิเนียมออกไซด์เป็นฟิล์มที่ไม่เสถียรเมื่ออยู่ในสารละลายเป็นเวลานาน และเกิดการเปลี่ยนรูปไปเป็นอะลูมิเนียมออกไซด์ไฮเดรต ($\gamma-AlOOH$ หรือ $\gamma-Al_2O_3 \cdot H_2O$) ด้วยปฏิกิริยาไฮเดรชัน (Hydration Reaction) ดังนี้ [39, 40]



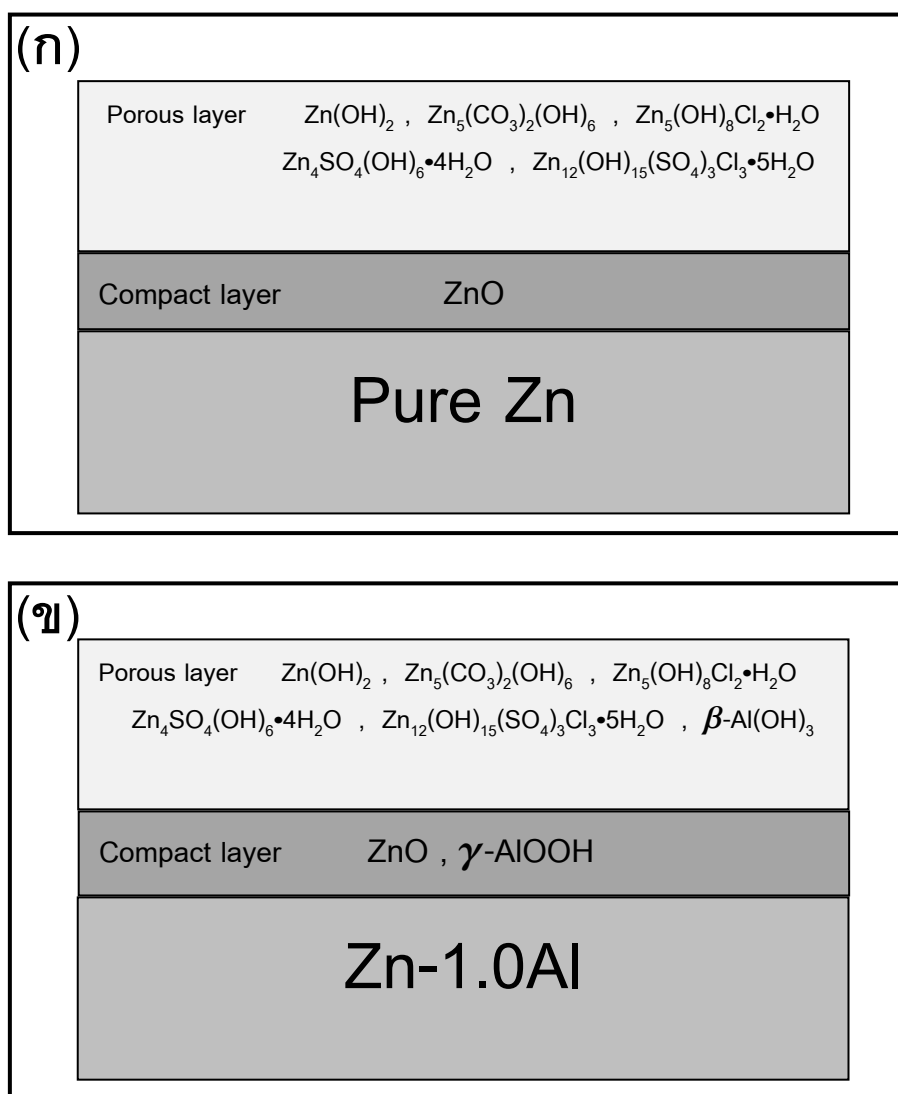
ระหว่างการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันตามสมการที่ (4.15) อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ($Al(OH)_3$) ปรากฏเป็นฟิล์มชั้นนอก ซึ่งคาดว่าเกิดจากปฏิกิริยา



จากกราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (ภาพที่ 4.21) โครงสร้างของ $Al(OH)_3$ ที่พบคือ Nordstrandite ($\beta-Al(OH)_3$) ซึ่งเป็นโครงสร้างที่เสถียรของ $Al(OH)_3$ ในสารละลายอัลคาไลน์

(Alkaline Solution) ที่มีค่าพีเอช (pH) มากกว่า 5.8 [41] สอดคล้องกับงานวิจัย [41-43] ที่พบว่าฟิล์มพาสซีฟบนผิวของอะลูมิเนียมในน้ำเกิดขึ้นตามลำดับดังนี้ เริ่มจากฟิล์ม Pseudoboehmite (γ -AlOOH) เกิดขึ้นเป็นฟิล์มชั้นในแล้วถูกปกคลุมด้วยชั้นของ Bayerite (α -Al(OH)₃) ที่ซึ่งจะค่อยๆ เปลี่ยนไปเป็น Nordstrandite (β -Al(OH)₃) เมื่อเวลานานขึ้น

ภาพอธิบายสารประกอบของสังกะสีและอะลูมิเนียมที่เป็นฟิล์มชั้นในและชั้นนอกที่เกิดขึ้นบนผิวของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก แสดงไว้ในภาพที่ 4.26



ภาพที่ 4.26 แสดงภาคตัดขวาง (Cross-section) ของฟิล์มต่างๆ ที่เกิดขึ้นบนผิวของ (ก) สังกะสีบริสุทธิ์ และ (ข) สังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก

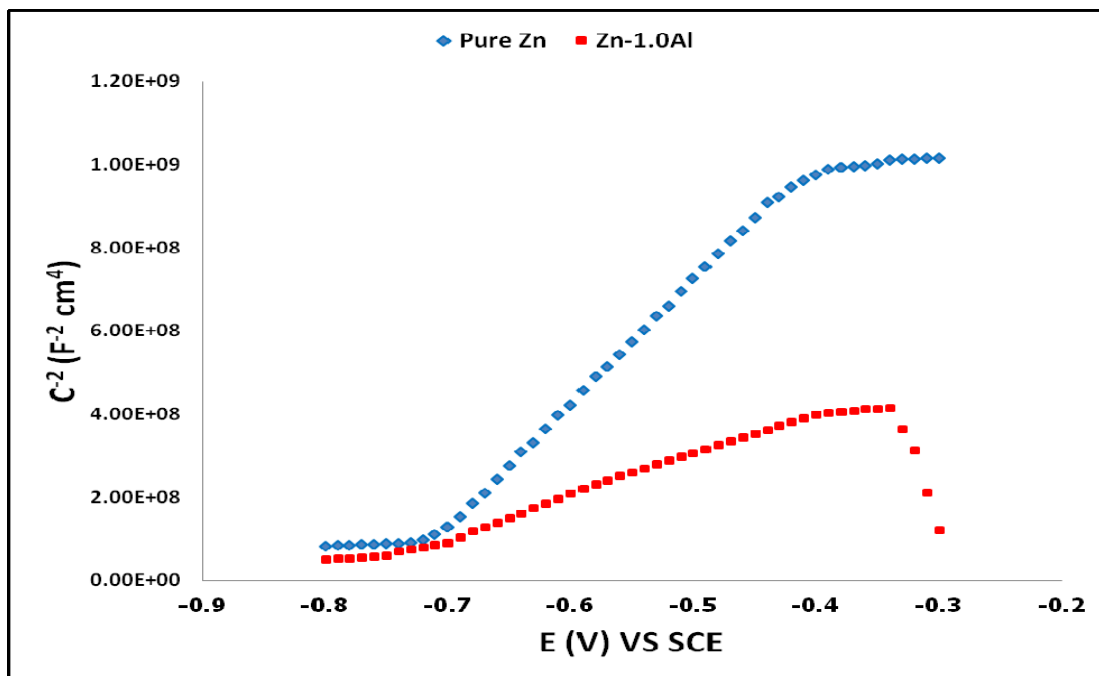
จากผลการวัดความต้านทานเชิงซ้อน (ภาพที่ 4.17) ค่าการเก็บประจุของชั้นฟิล์ม (Q_{OL} และ Q_{IL}) สำหรับสังกะสีบริสุทธิมีค่าต่ำกว่าสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก ผลดังกล่าวบ่งชี้ว่าการเติมอะลูมิเนียมช่วยเพิ่มค่าการเก็บประจุของชั้นฟิล์ม ด้วยเหตุนี้การวิเคราะห์กราฟม็อต-ชอทท์กี (Mott-Schottky) จึงถูกนำมาใช้เพื่อยืนยันผลจากการวัดความต้านทานเชิงซ้อน ภาพที่ 4.27 แสดงกราฟม็อต-ชอทท์กีของสังกะสีบริสุทธิและสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนักที่เวลาแช่ 168 ชั่วโมง จะเห็นได้ว่าในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.7 ถึง -0.4 โวลต์ (ช่วงการเกิดฟิล์มพาสซีฟ จากภาพที่ 4.4) เส้นกราฟของทั้งสังกะสีบริสุทธิและสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนักมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงและมีความชันเป็นบวก ซึ่งแสดงว่าฟิล์มพาสซีฟที่เกิดขึ้นมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n (n-type Semiconductor) [23] ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเก็บประจุของฟิล์ม (C_F) กับศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรด (E) แสดงอยู่ในรูปของสมการ [23]

$$C_F^{-2} \approx C_{SC}^{-2} = \frac{2}{e \epsilon \epsilon_0 N_D} \left[E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right] \quad (4.17)$$

โดยที่ C_{SC} คือค่าการเก็บประจุของชั้นฟิล์มที่มีประจุสะสม (Space Charge Layer or Double Layer Capacitance) E_{fb} คือศักย์ไฟฟ้าแฟตแบนด์ (Flatband Potential) ϵ คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของฟิล์ม ϵ_0 คือค่าแทรกซึมของอากาศ (Permittivity of Free Space) มีค่าเท่ากับ 8.854×10^{-14} ฟารัดต่อเซนติเมตร N_D คือความเข้มข้นของตัวให้อิเล็กตรอนในฟิล์ม (Electron Donor Concentration) e คือประจุของอิเล็กตรอน k คือค่าคงที่ของโบลท์ซมานน์ (Boltzmann Constant) และ T คืออุณหภูมิในหน่วยเคลวิน จากสมการ (4.17) $2/e\epsilon\epsilon_0 N_D$ คือค่าความชันของกราฟ ดังนั้นจากภาพที่ 4.27 จะสังเกตได้ว่าคุณสมบัติความเข้มข้นของตัวให้อิเล็กตรอนในฟิล์มสำหรับสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนักมีค่ามากกว่าสังกะสีบริสุทธิ จากผลนี้จึงแสดงให้เห็นว่าการปรากฏอยู่ของแกมมาอะลูมิเนียมออกไซด์ไฮเดรต (γ -AlOOH) และเบต้าอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ (β -Al(OH)₃) ทำให้ความเข้มข้นของตำหนิ (Defects) ในฟิล์มเพิ่มสูงขึ้น สอดคล้องกับค่าการเก็บประจุและค่าการนำไฟฟ้า (Electrical Conductivity) ของฟิล์มสำหรับสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนักที่มีค่ามากกว่าสังกะสีบริสุทธิ สังเกตได้จากภาพที่ 4.27

ผลดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ Sullivan และคณะ [44] ที่ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มพาสซีฟบนผิวอะลูมิเนียมและพบว่าสารประกอบออกไซด์ไฮเดรต (หรืออยู่ในรูปไฮดรอกไซด์) γ -AlOOH และ Al(OH)₃ เกิดขึ้นขณะที่อะลูมิเนียมสัมผัสกับน้ำด้วยปฏิกิริยาไฮเดรชัน โดยปฏิกิริยานี้จะทำให้เกิดการเปลี่ยนรูปของอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al₂O₃) บางส่วนไป

เป็น γ -AlOOH และ β -Al(OH)₃ นอกจากนี้ยังทำให้ความเข้มข้นของตำหนิในฟิล์มอะลูมิเนียมออกไซด์ที่เหลืออยู่ซึ่งไม่ได้เปลี่ยนรูปไปเป็นออกไซด์ไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นอีกด้วย

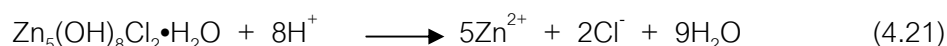
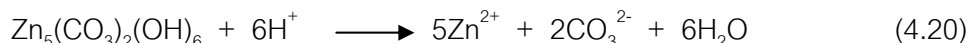
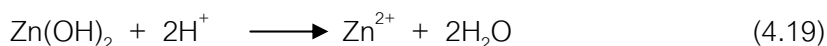
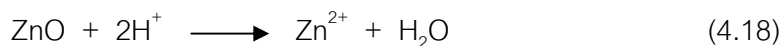


ภาพที่ 4.27 กราฟม็อต-ชอททิกกี (Mott-Schottky) ของฟิล์มพาสซีฟบนผิวของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก หลังทำแอนดิกโพลาไรเซชัน ที่เวลาแช่ 168 ชั่วโมง

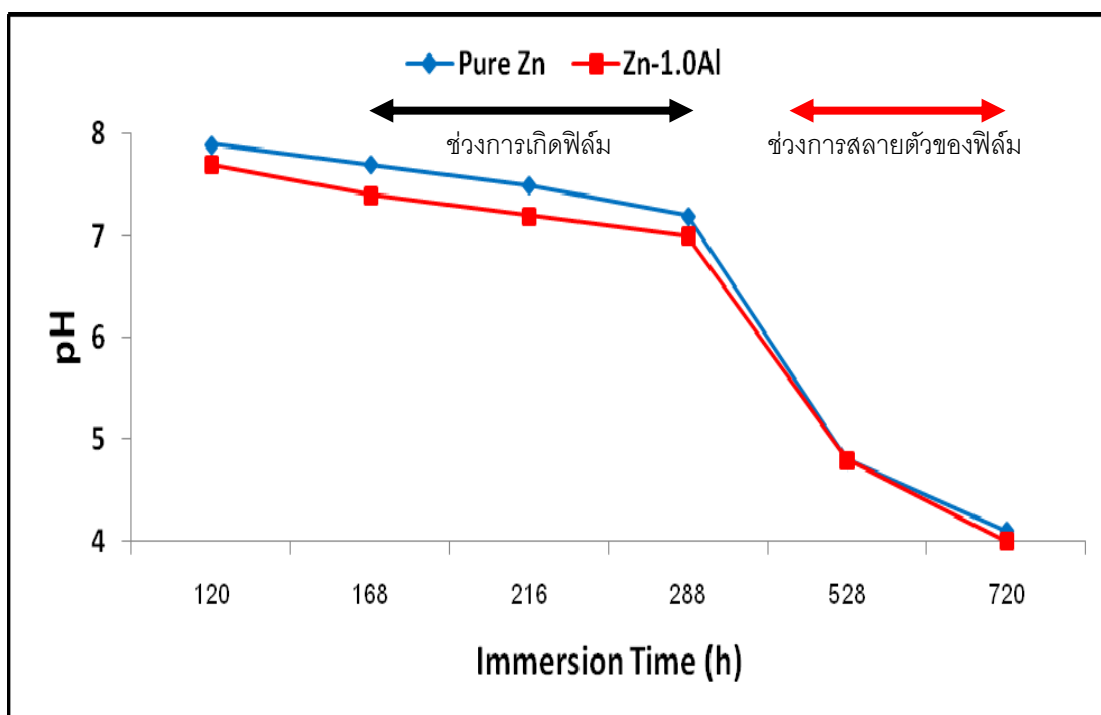
4.6.2 การสลายตัวของฟิล์มพาสซีฟและผลของไอออนคลอไรด์

ที่เวลาแช่ตั้งแต่ 288 ชั่วโมงขึ้นไป ผลจากการวัดความต้านทานเชิงซ้อน (ภาพที่ 4.17) แสดงให้เห็นว่าค่าการเก็บประจุของชั้นฟิล์มเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ผลดังกล่าวบ่งชี้ว่าที่ผิวสัมผัสระหว่างฟิล์มกับสารละลายมีการแลกเปลี่ยนไอออนเกิดขึ้น จึงทำให้ฟิล์มยึดติดกับผิวได้ไม่ดีและค่อยๆ สลายตัวลงไปในสารละลายซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (ภาพที่ 4.20) นอกจากนี้การสลายตัวของฟิล์มพาสซีฟยังขึ้นอยู่กับค่าพีเอชของสารละลายด้วย [45] ภาพที่ 4.28 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพีเอชของสารละลายกับเวลาแช่สำหรับสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก จากภาพจะเห็นได้ว่าการเกิดฟิล์ม ค่าพีเอชของสารละลายไม่ค่อยเปลี่ยนแปลงมากนักโดยมีค่าประมาณ 7-8 แต่ในทางกลับกันในช่วงการสลายตัวของฟิล์มค่าพีเอชของสารละลายกลับลดลงจนเหลือประมาณ 4-6 ที่สภาวะนี้สารละลายอยู่ในสภาพกรดซึ่งทำให้ฟิล์มเกิดความไม่เสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์

[37, 45] สอดคล้องกับกราฟการละลาย (Solubility Diagram) [46] ของสังกะสี ดังนั้นจึงทำให้ฟิล์มบางส่วนเกิดการสลายตัวกลายเป็น Zn^{2+} , CO_3^{2-} , Cl^- และ SO_4^{2-} ตามสมการที่คาดว่าจะเกิดขึ้น ดังนี้ [46]

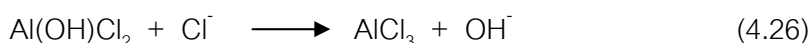
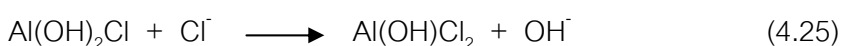
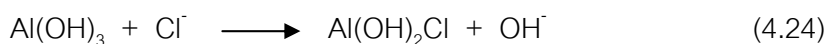


กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ในภาพที่ 4.22 ยืนยันว่าฟิล์มเกิดการสลายตัวจริงเนื่องจากผลิตภัณฑ์จากการกัดกร่อนที่ตรวจพบได้แก่ สังกะสีออกไซด์ สังกะสีไฮดรอกไซด์ สังกะสีไฮดรอกไซด์คาร์บอเนต สังกะสีไฮดรอกไซด์คลอไรด์ สังกะสีไฮดรอกไซด์ซัลเฟต และสังกะสีไฮดรอกไซด์คลอไรด์ซัลเฟต มีปริมาณลดลงเมื่อเทียบกับที่เวลาแช่ 288 ชั่วโมง

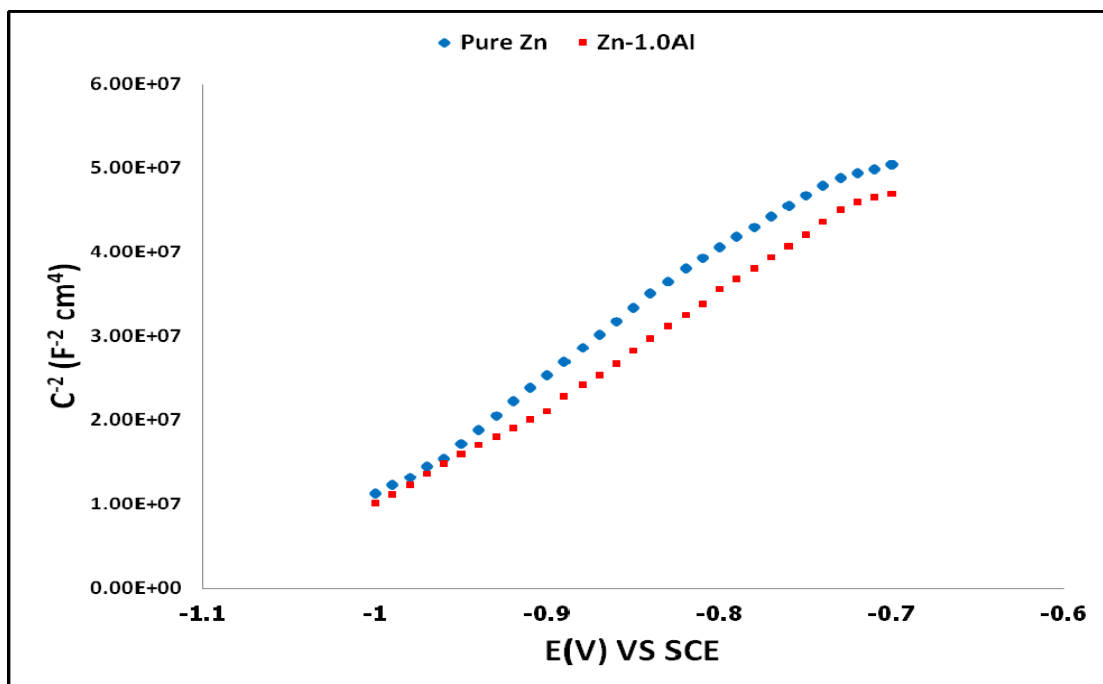


ภาพที่ 4.28 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพีเอช (pH) ของสารละลายกับเวลาแช่สำหรับสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก

สำหรับสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในภาพที่ 4.22 พบสารประกอบตัวใหม่ได้แก่ อะลูมิเนียมคลอไรด์ (AlCl_3) แต่ไม่พบเบต้าอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ($\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$) ผลดังกล่าวอาจจะบ่งชี้ว่าเมื่อเกิดการสลายตัวของฟิล์ม เบต้าอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์อาจจะทำปฏิกิริยากับไอออนคลอไรด์ (Cl^-) ซึ่งทะลุผ่านเข้าไปในฟิล์มชั้นนอกและเกิดเป็นสารประกอบอะลูมิเนียมคลอไรด์ตามปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นตามลำดับ ดังนี้ [47, 48]



กลไกนี้เรียกว่า “การสลายตัวของฟิล์มเนื่องจากการแทรกซึมของไอออนคลอไรด์” [15] สอดคล้องกับกราฟมอดูเลต-ซอท์ทีก์ในภาพที่ 4.29 ที่แสดงให้เห็นว่าค่าการเก็บประจุของชั้นฟิล์มที่เวลาแช่ 720 ชั่วโมงเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับที่ 168 ชั่วโมง (ภาพที่ 4.27) และถ้าเปรียบเทียบกับสังกะสีบริสุทธิ์ จะเห็นได้ว่าสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนักมีค่าการนำไอออน (Ionic Conductivity) ของฟิล์มที่มากกว่า ผลดังกล่าวจึงแสดงให้เห็นว่า Cl^- น่าจะสามารถแทรกซึมเข้าไปในฟิล์มที่มีอะลูมิเนียมได้ง่ายกว่าฟิล์มที่ไม่มี และทำปฏิกิริยากับ $\text{Al}(\text{OH})_3$ เกิดเป็น AlCl_3 ที่ซึ่งป้องกันการกัดกร่อนได้ลดลง ยืนยันด้วยผลจากเส้นกราฟโพเทนชิโอดินามิคโพลาไรเซชัน (ภาพที่ 4.8) และการวัดความต้านทานเชิงซ้อน (ภาพที่ 4.14) สาเหตุดังกล่าวเป็นเพราะว่า AlCl_3 เป็นฟิล์มที่ละลายน้ำ เนื่องจากค่าความสามารถในการละลาย (Solubility) ของ AlCl_3 ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส มีค่าค่อนข้างสูง (ประมาณ 48.6 กรัมต่อร้อยกรัมของน้ำ) เมื่อเทียบกับ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ที่มีค่าน้อยกว่า 1 กรัมต่อร้อยกรัมของน้ำ [49]



ภาพที่ 4.29 กราฟม็อต-ชอททีกี้ (Mott-Schottky) ของฟิล์มพาสซีฟที่เกิดการสลายตัวบนผิวของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก หลังทำแอนโนดิกโพลาไรเซชัน ที่เวลาแค่ 720 ชั่วโมง

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0% โดยน้ำหนัก ต่อการเกิดฟิล์มพาสซีฟของโลหะผสมสังกะสี-อะลูมิเนียมในน้ำทะเลเทียมที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ผลการศึกษาสรุปได้ดังนี้

- 1) สังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียมเกิดฟิล์มพาสซีฟในช่วงเวลาแค่ 120-288 ชั่วโมง และเกิดการสลายตัวของฟิล์มที่เวลาแ่มากกว่า 288 ชั่วโมงขึ้นไป
- 2) การเติมอะลูมิเนียมในสังกะสีช่วยชะลอการเกิดฟิล์มพาสซีฟของโลหะผสมสังกะสี-อะลูมิเนียมได้
- 3) ฟิล์มพาสซีฟบนผิวของสังกะสีบริสุทธิ์ มี 2 ชั้น ได้แก่ ฟิล์มชั้นในประกอบด้วย สังกะสีออกไซด์ (ZnO) และฟิล์มชั้นนอกประกอบด้วย สังกะสีไฮดรอกไซด์ ($Zn(OH)_2$) สังกะสีไฮดรอกซีคาร์บอเนต ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) สังกะสีไฮดรอกซีคลอไรด์ ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$) สังกะสีไฮดรอกซีซัลเฟต ($Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 4H_2O$) และสังกะสีไฮดรอกซีคลอโรซัลเฟต ($Zn_{12}(OH)_{15}(SO_4)_3Cl_3 \cdot 5H_2O$)
- 4) ฟิล์มพาสซีฟบนผิวของสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก มี 2 ชั้น ได้แก่ ฟิล์มชั้นในประกอบด้วย สังกะสีออกไซด์ และแกมมาอะลูมิเนียมออกไซด์ไฮเดรต ($\gamma-AlOOH$, Boehmite) ส่วนฟิล์มชั้นนอกประกอบด้วย สังกะสีไฮดรอกไซด์ สังกะสีไฮดรอกซีคาร์บอเนต สังกะสีไฮดรอกซีคลอไรด์ สังกะสีไฮดรอกซีซัลเฟต สังกะสีไฮดรอกซีคลอโรซัลเฟต และเบต้าอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ($\beta-Al(OH)_3$, Nordstrandite)
- 5) การสลายตัวของฟิล์มพาสซีฟบนผิวของสังกะสีบริสุทธิ์ อาจเกิดขึ้นเนื่องจากการลดลงของค่าพีเอชของสารละลาย
- 6) การสลายตัวของฟิล์มพาสซีฟบนผิวของสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก อาจเกิดขึ้นเนื่องจากการลดลงของค่าพีเอชของสารละลาย และกลไก “การแทรกซึมของไอออนคลอไรด์”

รายการอ้างอิง

- [1] Trethewey, K.R. and Chamberlain, J. Corrosion for Science and Engineering. second ed. England : Longman Scientific & Technical, 1995.
- [2] PTTEP Report. Zinc Passivation. Bangkok: Thailand, 2009. (Unpublished Manuscript)
- [3] ธนพัฒน์ แก้วมณีกุล. การเกิดขึ้นฟิล์มพาสซีฟบนผิวของขั้วสังกะสีแอโนดที่อุณหภูมิ 50, 60, 70 และ 80 องศาเซลเซียส ในน้ำทะเลเทียม. วิทยานิพนธ์ปริญญาบัณฑิต, ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.
- [4] Crundwell, R.F. Sacrificial Anodes-Old and New. In Cathodic Protection Theory and Practice, 2nd International Conference Stratford upon Avon, 1989.
- [5] ASTM D1141 (Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water). In Annual Book of ASTM Standard, West Conshohocken : ASTM International, 1999.
- [6] Hunsicker, H.Y. and Horvick, E.W. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. In ASM Handbook Vol. 2, ASM International, 1990.
- [7] Jones, D.A. Principles and Prevention of Corrosion. second ed. New York : Macmillan Publishing, 1992.
- [8] Houghton, C.J. and Ashworth, V. Materials Performance 20 (1982).
- [9] Jensen, F.O. and Torleif, J., Development of a New Zinc Anode Alloy for Marine Application. Corrosion/87 72 (1987).
- [10] Sheir, L.L., Jarman, R.A., and Burstein, G.T. Corrosion Volume 2 (Corrosion Control). third ed. Oxford : Butterworth-Heinemann, 1994.
- [11] Salleh, M.M.B.H. Sacrificial Anodes for Cathodic Protection in Sea Water. Ph.D. Thesis, University of Manchester, 1978.

- [12] ศิริลักษณ์ นิวิฐจรรยาพงศ์. การกัดกร่อนและการเลือกใช้วัสดุ. กรุงเทพมหานคร : ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ, 2545.
- [13] Morgan, J.H. Cathodic Protection. New York : The Macmillan Company, 1960.
- [14] Gurrappa, I. Cathodic protection of cooling water systems and selection of appropriate materials. Journal of Materials Processing Technology 166 (2005) : 256-267.
- [15] Landolt, D. Corrosion and Surface Chemistry of Metals. New York : CRC Press Taylor & Francis Group, 2006.
- [16] Perez, N. Electrochemistry and Corrosion Science. Boston : Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [17] Sheir, L.L., Jarman, R.A., and Burstein, G.T. Corrosion Volume 1 (Corrosion Control). third ed. Oxford : Butterworth-Heinemann, 1994.
- [18] Zhang, X.G. Corrosion and Electrochemistry of Zinc. New York : Plenum Press, 1996.
- [19] Guessoum, K., Veys-Renaux, D., Rocca, E., and Belhamel, K. Corrosion behavior of zinc-cerium alloys: Role of intermetallic phases. Corrosion Science 53 (2011) : 1639-1645.
- [20] Schweitzer, P.A. Fundamentals of Metallic Corrosion (Atmospheric and Media Corrosion of Metals). second ed. New York : CRC Press Taylor & Francis Group, 2007.
- [21] Froment, M. Passivity of Metals and Semiconductors. Amsterdam : Elsevier, 1983.
- [22] MacDougall, B.R., Alwitt, R.S., and Ramanarayanan, T.A. (editors). Oxide Films on Metals and Alloys. New Jersey : Pennington, 1992.

- [23] Shang, X.L., Zhang, B., Han, E.H., and Ke, W. Effect of small addition of Mn on the passivation of Zn in 0.1 M NaOH solution. Electrochimica Acta 56 (2011) : 1417-1425.
- [24] Ligier, V., Wery, M., Hihn, J.Y., Faucheu, J., and Tachez, M. Formation of the main atmospheric zinc end products: $\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in $[\text{Cl}^-]$ $[\text{SO}_4^{2-}]$ $[\text{HCO}_3^-]$ $[\text{H}_2\text{O}_2]$ electrolytes. Corrosion Science 41 (1999) : 1159-1162.
- [25] Odnevall, I. and Leygraf, C. Formation of $\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in a Marine Atmosphere. Corrosion Science 34 (1993) : 1213-1229.
- [26] Hawkins, D.T. and Hultgren, A. Diagrams of Binary Alloys Systems. In ASM Handbook, ASM International, 1973.
- [27] Liu, C., Bi, Q., and Matthews, A. EIS comparison on corrosion performance of PVD TiN and CrN coated mild steel in 0.5 N NaCl aqueous solution. Corrosion Science 43 (2001) : 1953-1961.
- [28] Mouanga, M. and Bercot, P. Comparison of corrosion behavior of zinc in NaCl and in NaOH solutions; Part II: Electrochemical analyses. Corrosion Science 52 (2010) : 3993-4000.
- [29] Jorcin, J.-B., Orazemb, M.E., Pebere, N., and Tribollet, B. Electrochimica Acta 51 (2006) : 1473.
- [30] Muster, T.H. and Cole, I.S. The protective nature of passivation films on zinc: surface charge. Corrosion Science 46 (2004) : 2319.
- [31] Lennox, T.J., Peterson, M.H., and Groover, R.E. Materials Protection 7 (1968) : 33.
- [32] Ares, A.E. and Gassa, L.M. Corrosion susceptibility of Zn-Al alloys with different grains and dendritic microstructures in NaCl solutions. Corrosion Science 59 (2012) : 290-306.

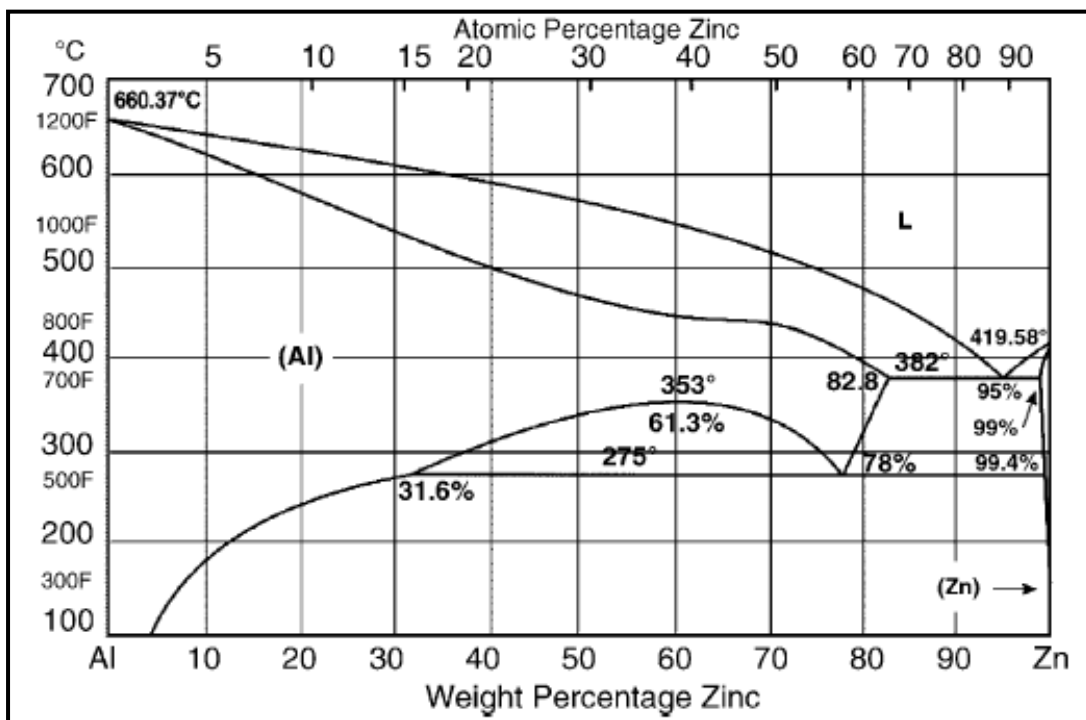
- [33] Amin, M.A. Passivity and passivity breakdown of a zinc electrode in aerated neutral sodium nitrate solutions. Electrochimica Acta 50 (2005) : 1265.
- [34] El-Sayed, A.R., Mohran, H.S., and Abd El-Lateef, H.M. Effect of minor nickel alloying with zinc on the electrochemical and corrosion behavior of zinc in alkaline solution. Journal of Power Sources 195 (2010) : 6928.
- [35] Cabot, P.L., Cortes, M., Centellas, F.A., Garrido, J.A., and Perez, E. J. Electroanal.Chem. 201 (1986) : 85.
- [36] Gus, R., Winberg, F., and Tromans, D. Corrosion 51 (1995) : 356.
- [37] Kannangara, D.C.W. and Conway, B.E. Journal of the Electrochemical Society 134 (1987) : 894.
- [38] Odnevall, I. and Leygraf, C. Corrosion Science 16 (1994) : 1551-1559.
- [39] Bunker, B.C., and others. Hydration of Passive Oxide Films on Aluminium. J. Phys. Chem. B 106 (2002) : 4705.
- [40] Alwitt, R.S. Journal of the Electrochemical Society 121 (1974) : 1322.
- [41] Schoen, R. and Roberson, C.E. Structures of Aluminium Hydroxide and Geochemical Implications. The American Mineralogist 55 (1970) : 74.
- [42] Hart, R.K. Trans. Faraday Soc 52 (1957) : 1020.
- [43] Alwitt, R.S. and Archibald, L.C. Corrosion Science 13 (1973) : 687.
- [44] Sullivan, J.P., and others. The Electrical Properties of Native and Deposited Thin Aluminium Oxide Layers on Aluminium: Hydration Effects. Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM 87185.
- [45] Feitknecht, W. Chem. Ind 5 (1959) : 1102.
- [46] Qu, Q., Yan, C., Wan, Y., and Cao, C. Effects of NaCl and SO₂ on the initial atmospheric corrosion of zinc. Corrosion Science 44 (2002) : 2800-2802.

- [47] Nguyen, T.H. and Foley, R.T. Journal of the Electrochemical Society 126 (1979) : 1855.
- [48] Foley, R.T. and Nguyen, T.H. Journal of the Electrochemical Society 129 (1982) : 464.
- [49] WIKIPEDIA The Free Encyclopedia. Solubility table [Online]. 2012. Available from : http://en.wikipedia.org/wiki/Solubility_table [2012, March].
- [50] ASTM E112-96 (Standard test methods for determining average grain size). In Annual Book of ASTM Standard, Philadelphia : ASTM International, 2002.
- [51] อธิพิณ เตี่ยวณิชย์. กล้องจุลทรรศน์ชนิดสะท้อนแสงสำหรับการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโลหะ. กรุงเทพมหานคร : สถาบันเหล็กและเหล็กกล้าแห่งประเทศไทย, 2550.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

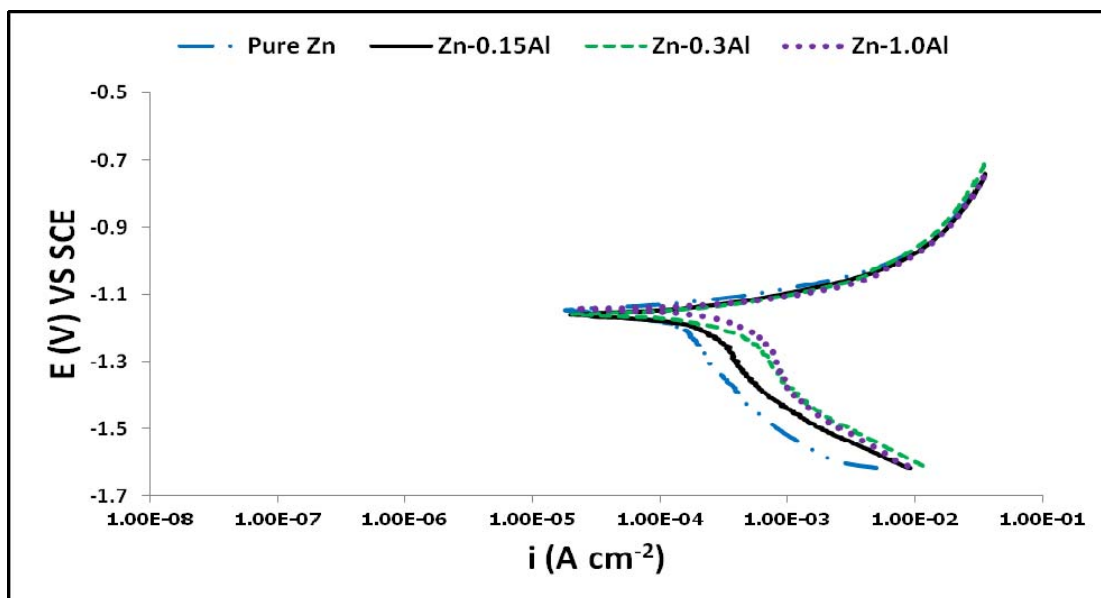
แผนภูมิสมดุลสังกะสี-อะลูมิเนียม (Zn-Al Phase Equilibrium Diagram)



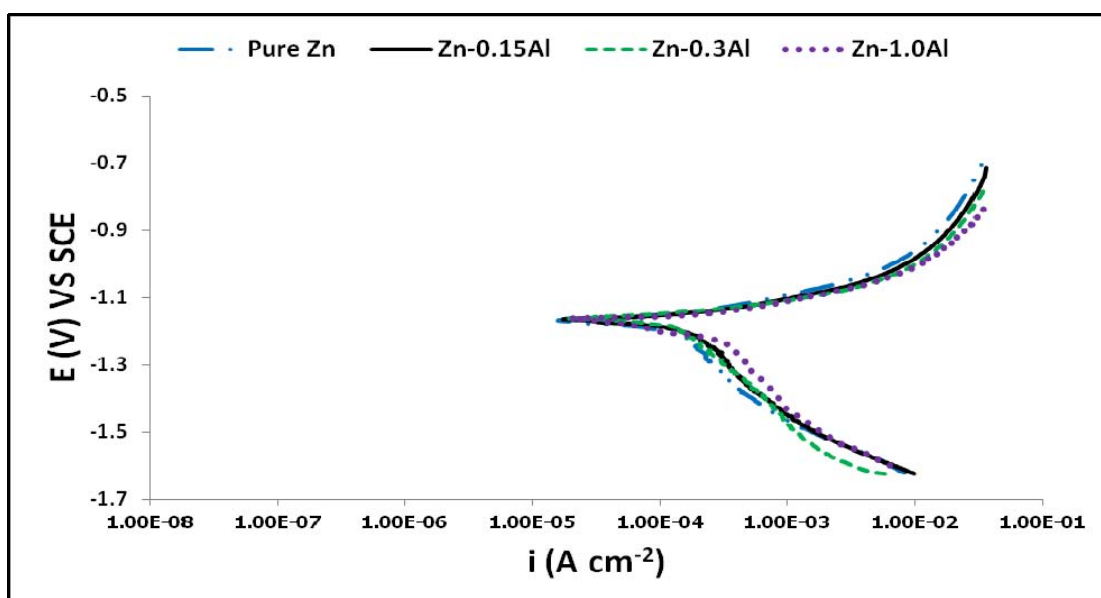
ภาพที่ ก.1 แผนภูมิสมดุลสังกะสี-อะลูมิเนียม [26]

ภาคผนวก ข

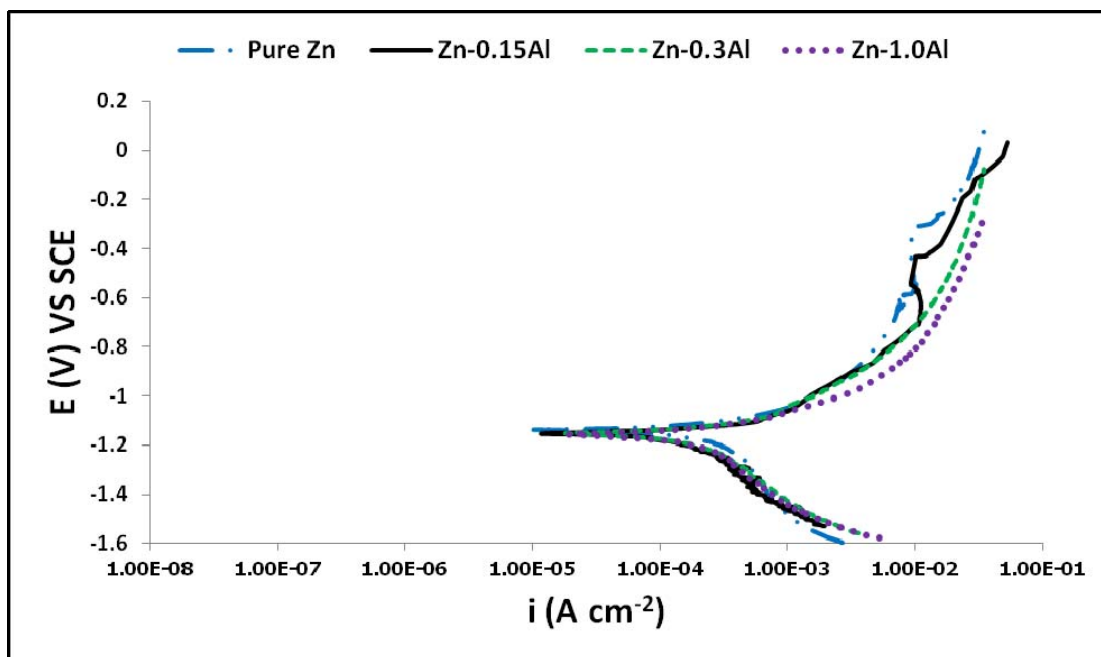
1 เส้นกราฟโพเทนชิโอดีนามิคโพลาริเซชันของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0% โดยน้ำหนัก ที่เวลาแช่ 0, 24, 72, 96, 120 และ 216 ชั่วโมง



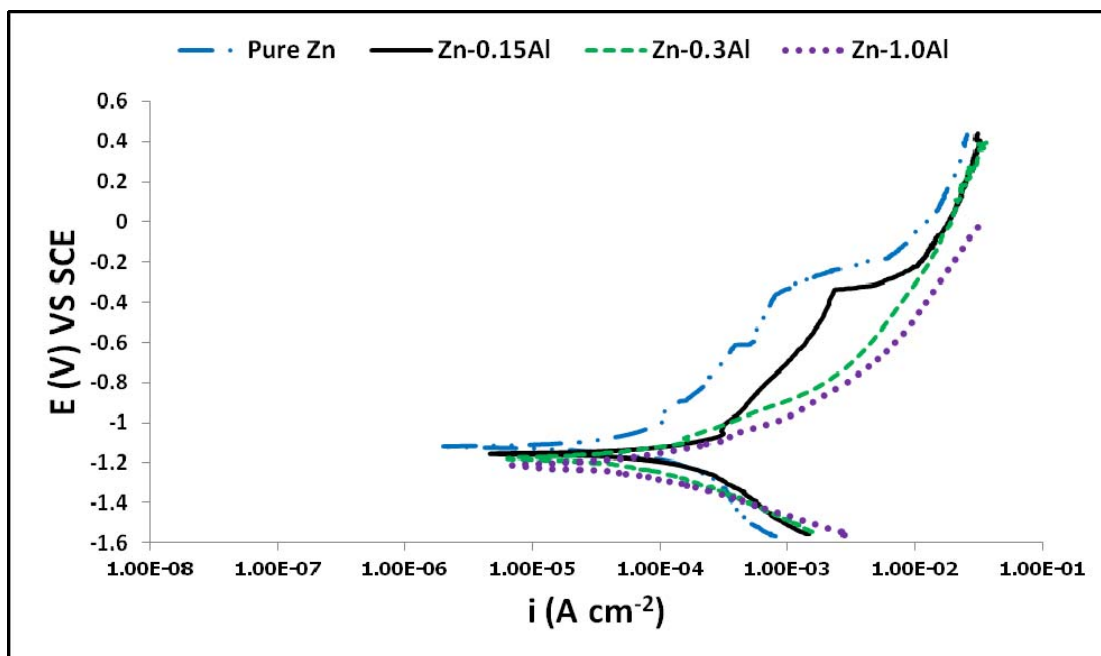
ภาพที่ ข.1 เส้นกราฟโพเทนชิโอดีนามิคโพลาริเซชันของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่ม ที่เวลาแช่ 0 ชั่วโมง



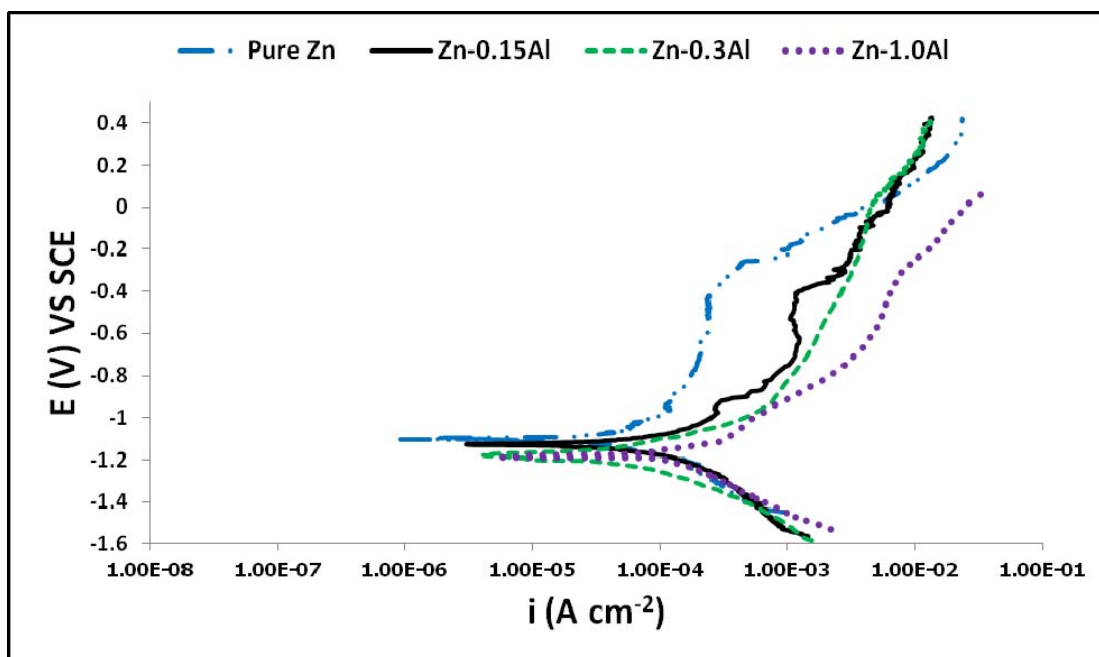
ภาพที่ ข.2 เส้นกราฟโพเทนชิโอดีนามิคโพลาริเซชันของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่ม ที่เวลาแช่ 24 ชั่วโมง



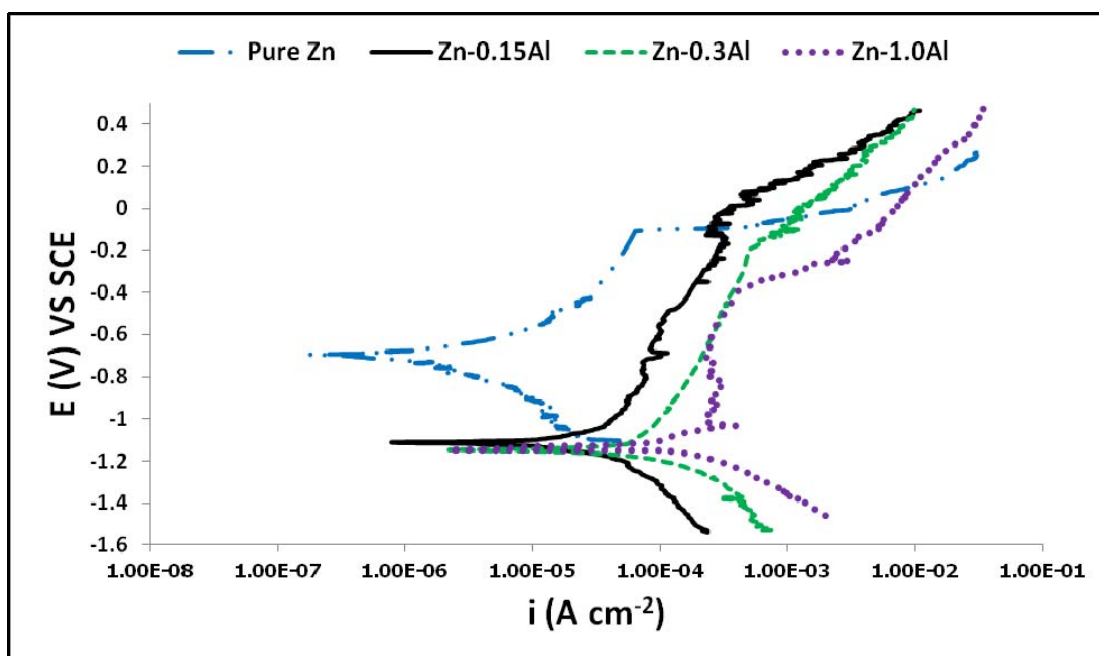
ภาพที่ ข.3 เส้นกราฟโพเทนชิโอดินามิกโพลาริเซชันของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่ม ที่เวลาแช่ 72 ชั่วโมง



ภาพที่ ข.4 เส้นกราฟโพเทนชิโอดินามิกโพลาริเซชันของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่ม ที่เวลาแช่ 96 ชั่วโมง

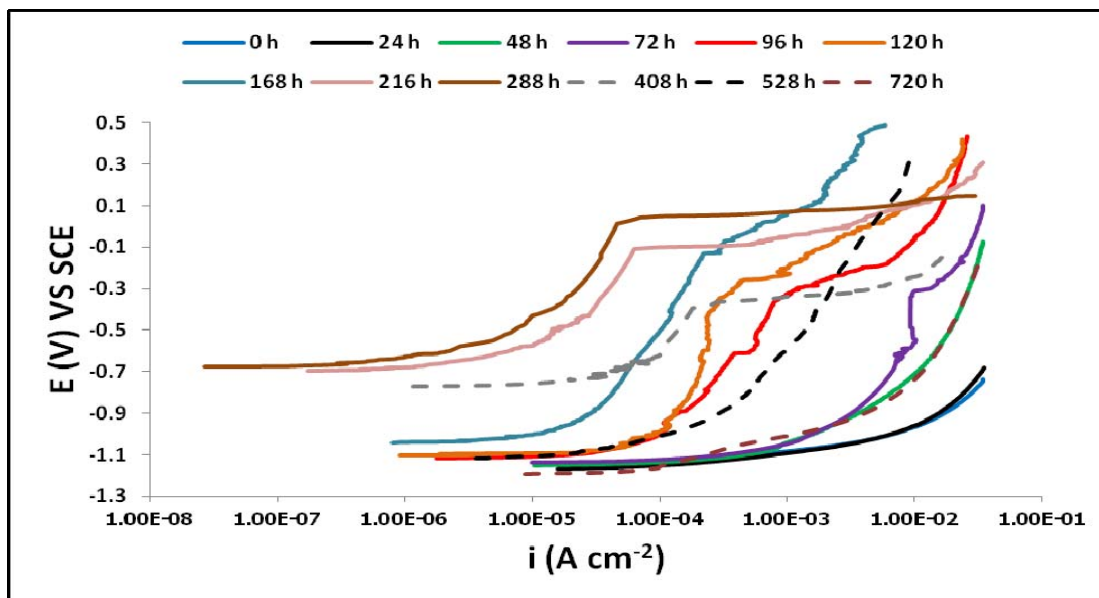


ภาพที่ ข.5 เส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกโพลาราไรเซชันของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่ม ที่เวลาแช่ 120 ชั่วโมง

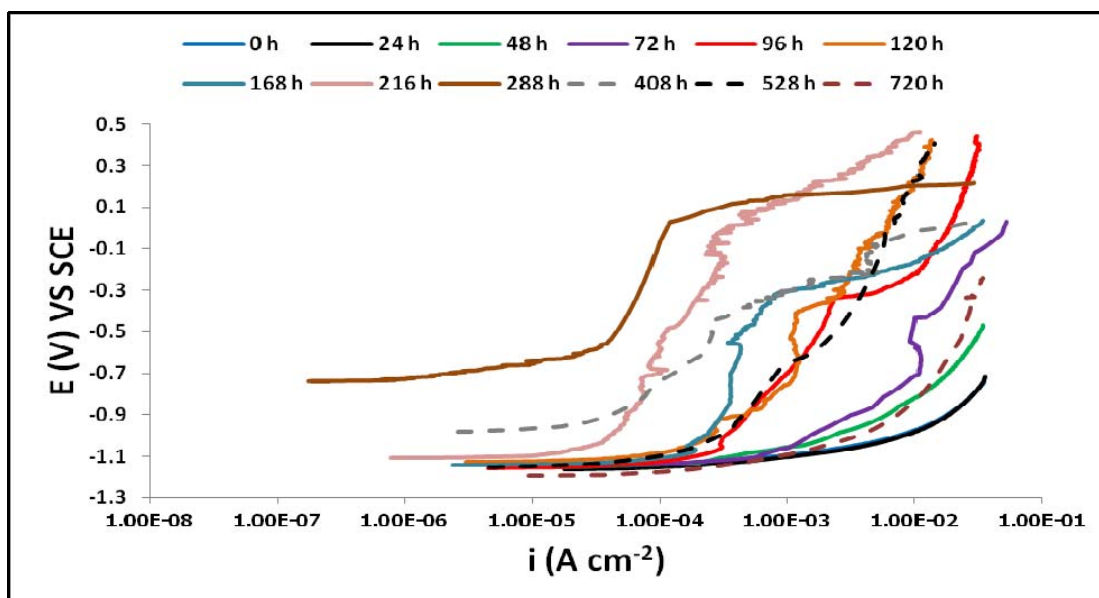


ภาพที่ ข.6 เส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกโพลาราไรเซชันของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่ม ที่เวลาแช่ 216 ชั่วโมง

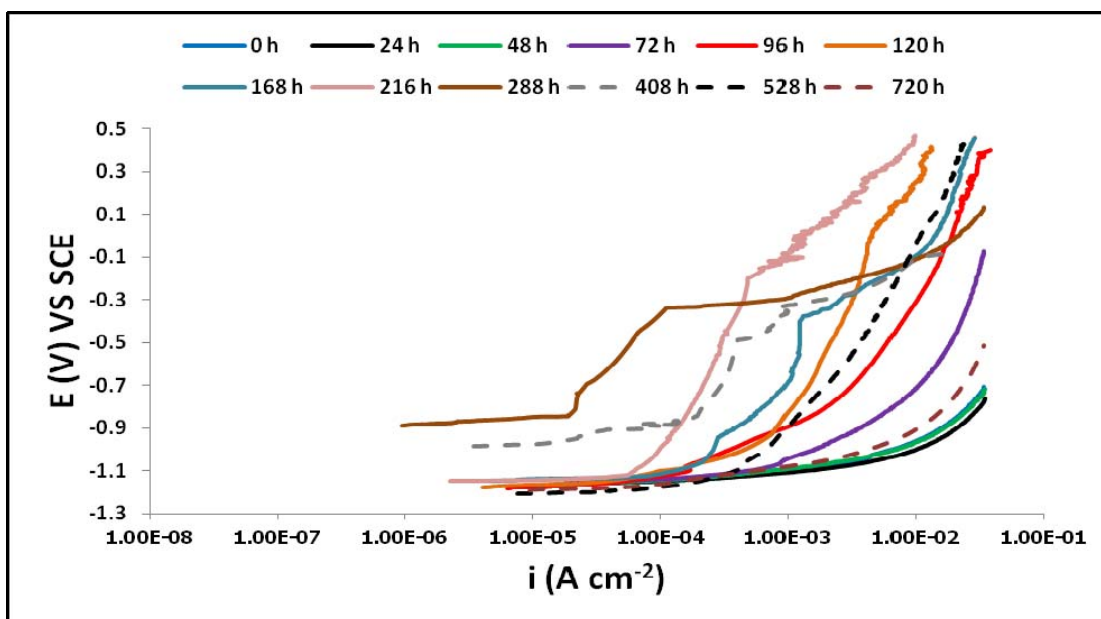
2 การเปรียบเทียบเส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกแอโนดิกโพลาริเซชันของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0% โดยน้ำหนัก ที่เวลาแช่ในช่วง 0-720 ชั่วโมง



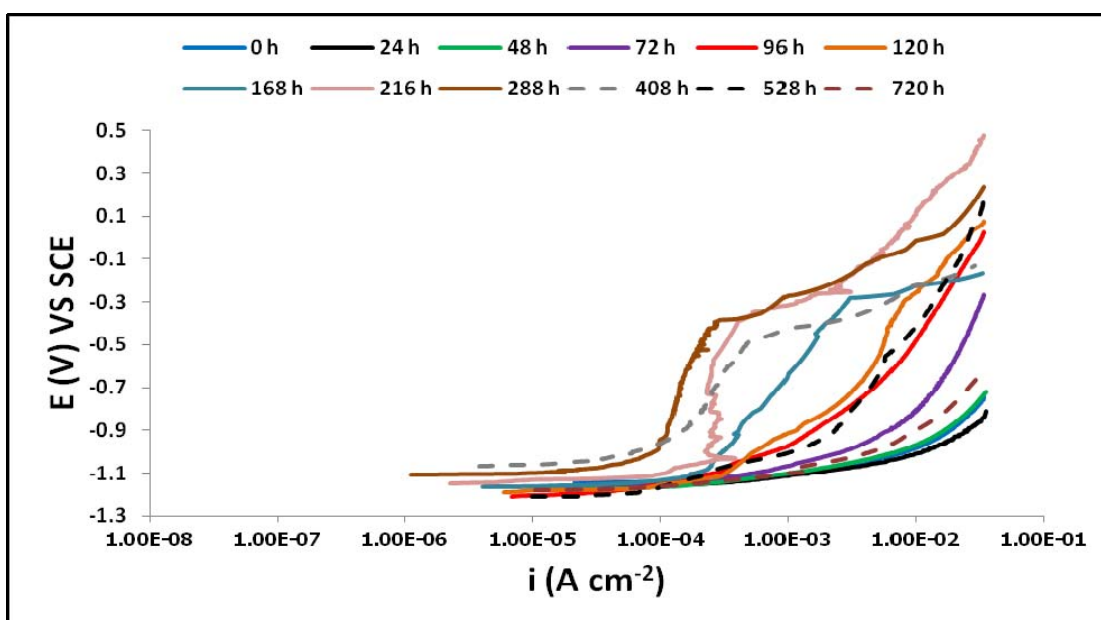
ภาพที่ ข.7 เปรียบเทียบเส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกแอโนดิกโพลาริเซชันของสังกะสีบริสุทธิ์ ที่เวลาแช่ 0-720 ชั่วโมง



ภาพที่ ข.8 เปรียบเทียบเส้นกราฟโพเทนชิโอไดนามิกแอโนดิกโพลาริเซชันของสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15% โดยน้ำหนัก ที่เวลาแช่ 0-720 ชั่วโมง



ภาพที่ ข.9 เปรียบเทียบเส้นกราฟโพเทนเชียลไดนามิกแอโนดิกโพลาริเซชันของสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.3% โดยน้ำหนัก ที่เวลาแช่ 0-720 ชั่วโมง

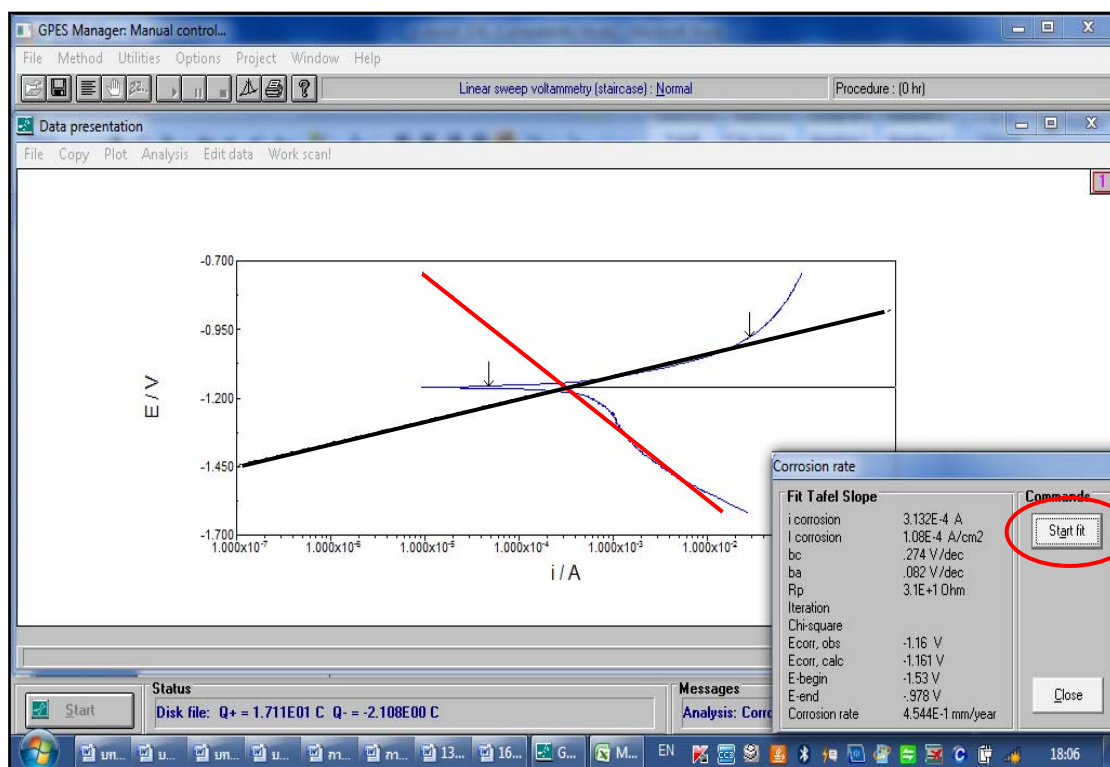


ภาพที่ ข.10 เปรียบเทียบเส้นกราฟโพเทนเชียลไดนามิกแอโนดิกโพลาริเซชันของสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยน้ำหนัก ที่เวลาแช่ 0-720 ชั่วโมง

ภาคผนวก ค

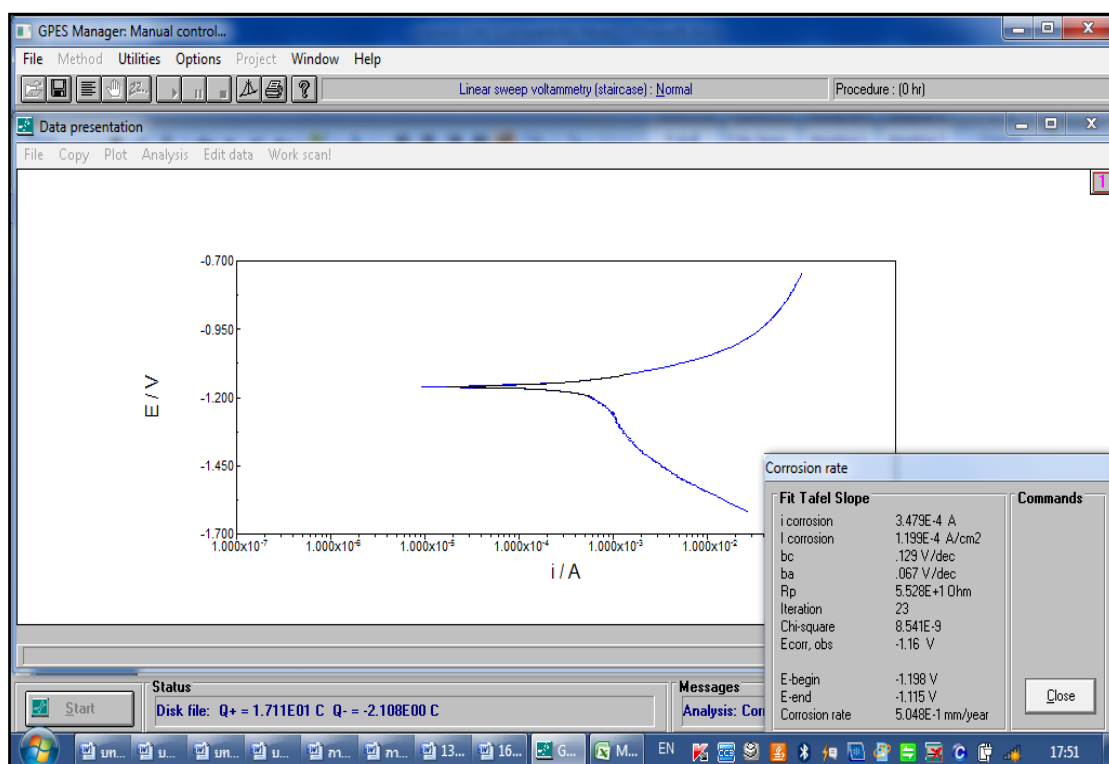
1 วิธีการวิเคราะห์หาค่าศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อน (E_{corr}) ความหนาแน่นกระแสกัดกร่อน (i_{corr}) และค่าความต้านทานการโพลาไรเซชันที่ศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อน (R_p at E_{corr}) โดยใช้โปรแกรม GPES4.9 (General Purpose Electrochemical System 4.9)

1 ใช้เทคนิคทาเฟล (Tafel Extrapolation) โดยกำหนดจุด 2 จุดบนเส้นแคโทดิกแล้วลากเส้นตรงตามภาพที่ ค.1 (เส้นแดง) และกำหนดจุด 2 จุดบนเส้นแอโนดิกแล้วลากเส้นตรง (เส้นดำ) ให้ตัดกับเส้นแคโทดิก หลังจากนั้นโปรแกรมจะแสดงค่าพารามิเตอร์ต่างๆ เบื้องต้นที่วิเคราะห์ได้จากการลากเส้น ตามที่แสดงในมุมด้านล่างขวาของภาพ



ภาพที่ ค.1 แสดงวิธีการใช้เทคนิคทาเฟล (Tafel Extrapolation) โดยการกำหนดจุดและลากเส้นตรงตัดกันระหว่างเส้นแคโทดิกและแอโนดิก

2 กดปุ่ม Start fit จากภาพ ค.1 (วงกลมสีแดง) โปรแกรมจะประมวลผลแล้วแสดงเป็นกราฟเส้นสีดำ ตามภาพที่ ค.2 ซึ่งเป็นกราฟที่บอกความคลาดเคลื่อนเมื่อเทียบกับเส้นกราฟที่ต้องการวิเคราะห์ และแสดงค่า E_{corr} , i_{corr} และ R_p ตามที่ต้องการบริเวณมุมด้านล่างขวาของภาพ



ภาพที่ ค.2 แสดงกราฟเส้นสีดำที่บอกความคลาดเคลื่อนและค่า E_{corr} , i_{corr} และ R_p ที่วิเคราะห์ได้

หมายเหตุ

- 1 ในการวิเคราะห์แต่ละครั้ง ค่า Chi-square (ค่าที่บอกความคลาดเคลื่อน) จะต้องน้อยกว่า 10^{-5}
- 2 เส้นกราฟโพเทนชิโอดินามิกโพลาริเซชันทั้งหมดที่แสดงไว้ในงานวิจัยนี้ ได้จากการนำข้อมูลดิบของกราฟแต่ละกราฟในโปรแกรม GPES4.9 ไปพล็อตลงใน Microsoft Excel เนื่องจากเส้นกราฟที่ได้จากตัวโปรแกรมเมื่อนำมาซ้อนทับกันไม่สามารถแสดงอยู่ในรูปของความหนาแน่นกระแส (Current Density) ได้

2 ค่าความต้านทานการโพลาริเซชันที่ศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อน (R_p at E_{corr}) คำนวณได้จากสมการ Stern-Geary [7] ดังนี้

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.303 (b_a + b_c) i_{corr}}$$

โดยที่

R_p = ความต้านทานการโพลาริเซชัน (Polarization Resistance)

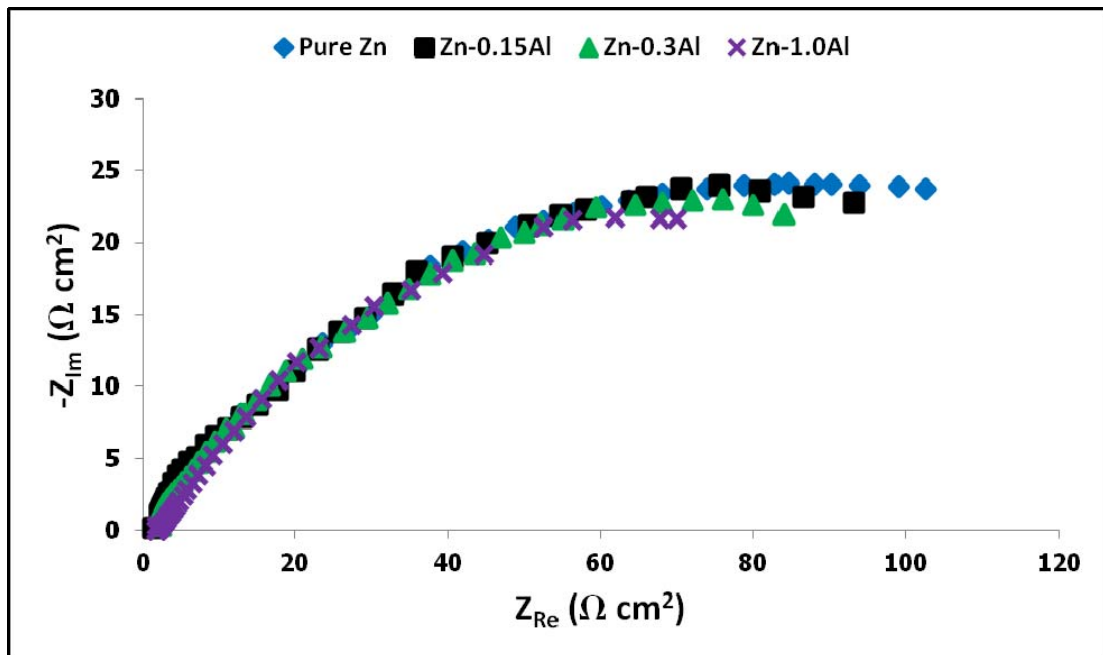
b_a = ความชันของเส้นแอนโอดิกจากการลากทาทเฟล (Anodic Tafel Slope)

b_c = ความชันของเส้นแคโทดิกจากการลากทาทเฟล (Cathodic Tafel Slope)

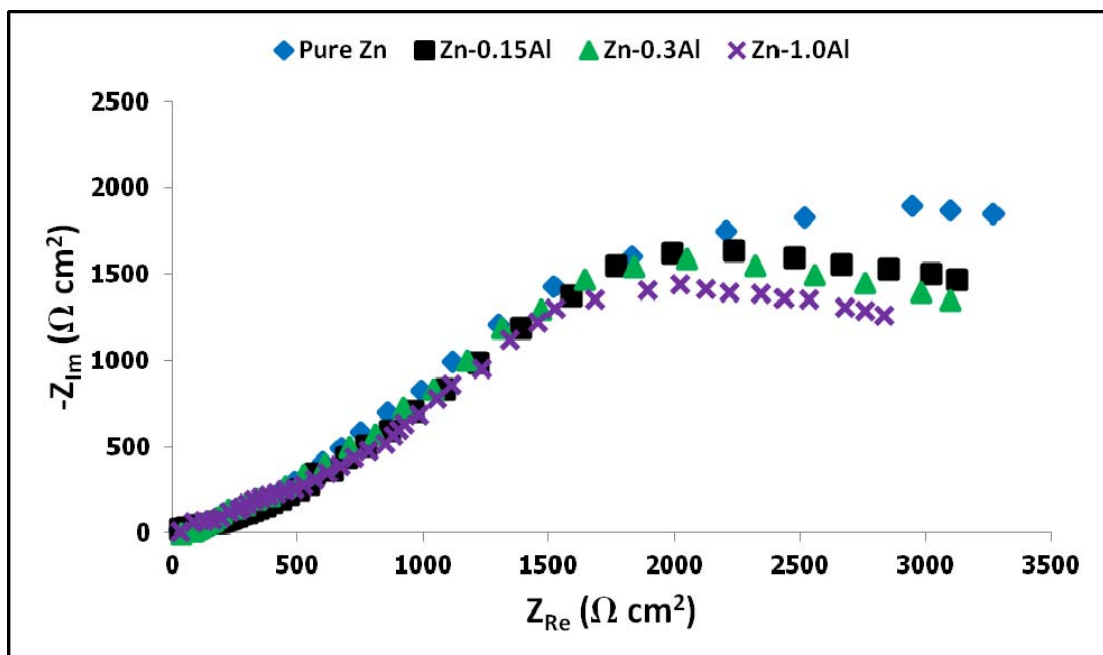
i_{corr} = ความหนาแน่นกระแสกัดกร่อน (Corrosion Current Density)

ภาคผนวก ง

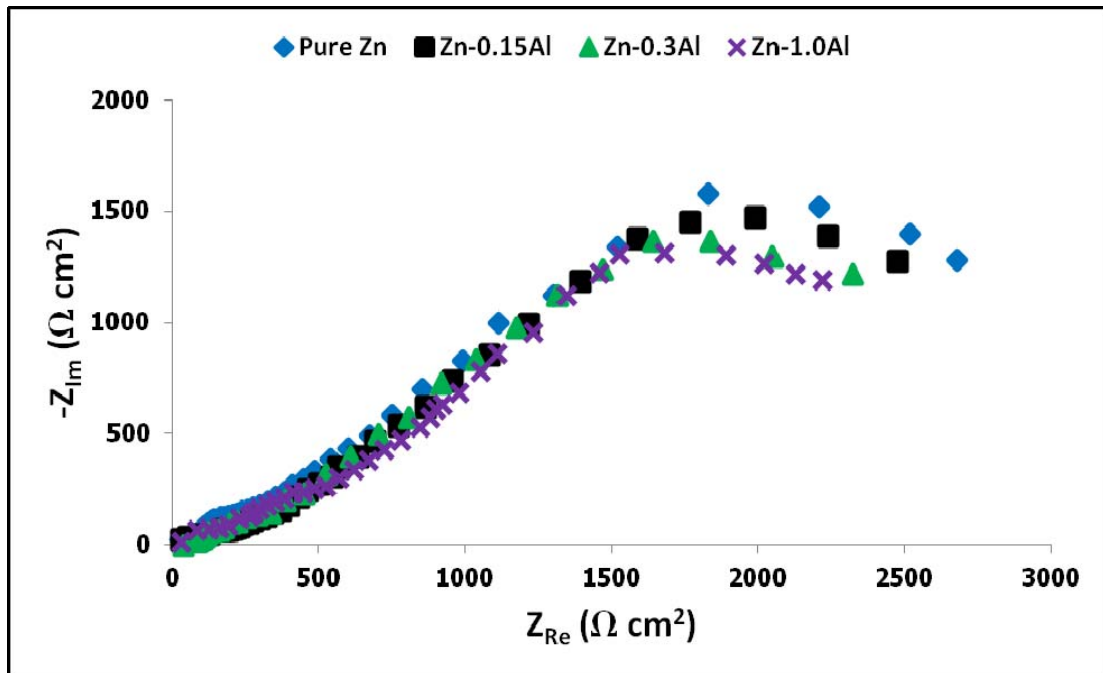
1 กราฟไนควิสต์ของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0% โดยน้ำหนัก ที่เวลาแช่ 0, 120 และ 528 ชั่วโมง



ภาพที่ ง.1 กราฟไนควิสต์ของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่มหลังทำแอโนดิกโพลาไรเซชัน ที่เวลาแช่ 0 ชั่วโมง

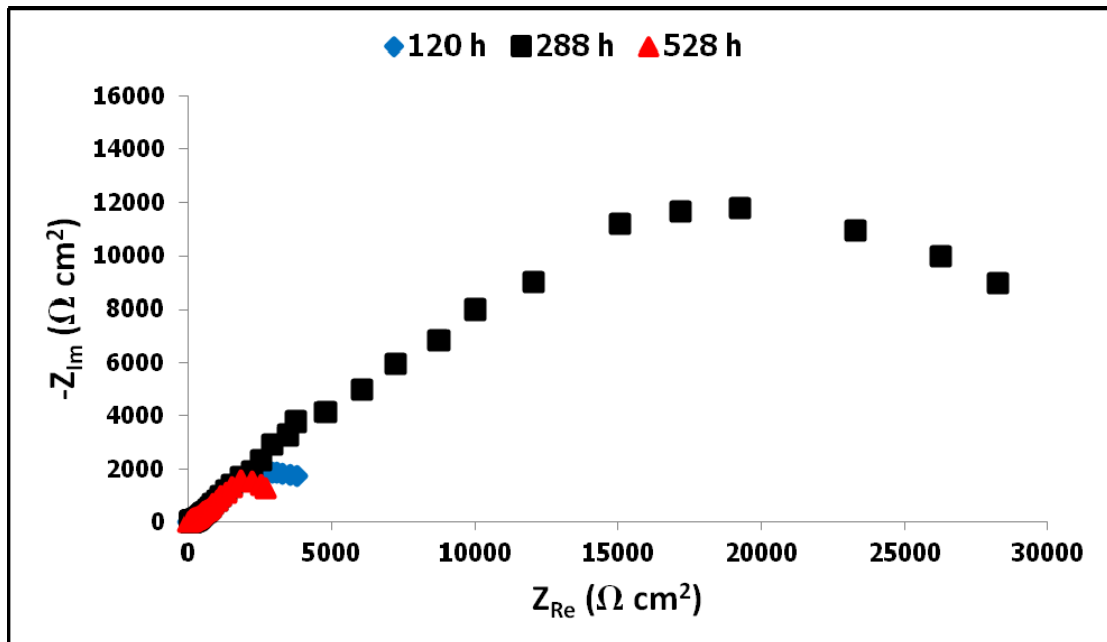


ภาพที่ ง.2 กราฟไนควิสต์ของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่มหลังทำแอโนดิกโพลาไรเซชัน ที่เวลาแช่ 120 ชั่วโมง

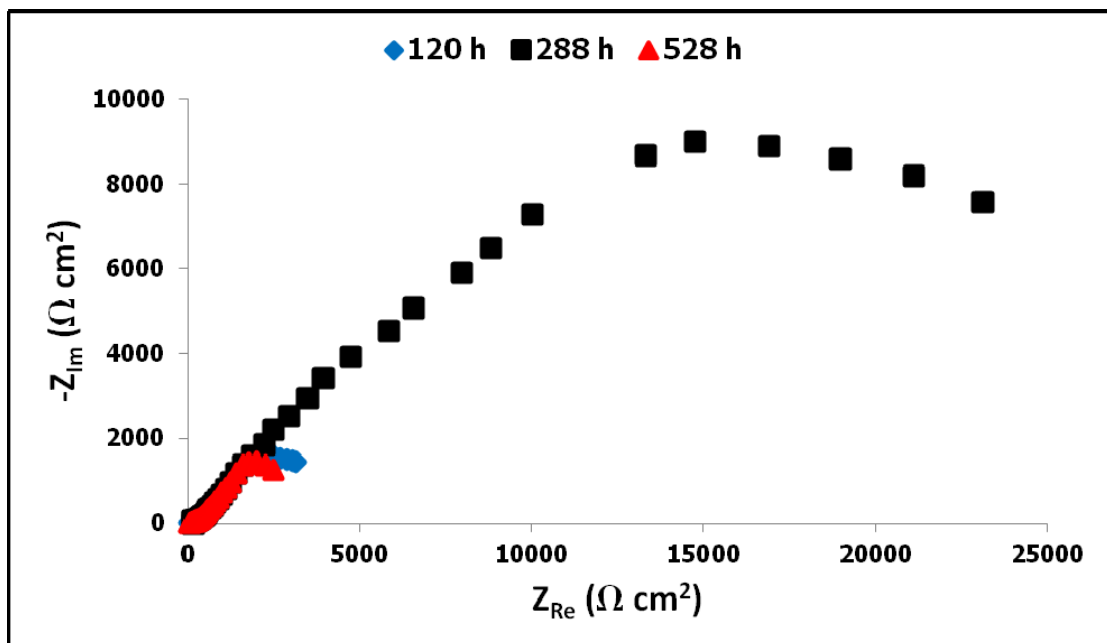


ภาพที่ ง.3 กราฟไนควิสต์ของสังกะสีทั้ง 4 กลุ่มหลังทำแอโนดิกโพลาไรเซชัน ที่เวลาแช่ 528 ชั่วโมง

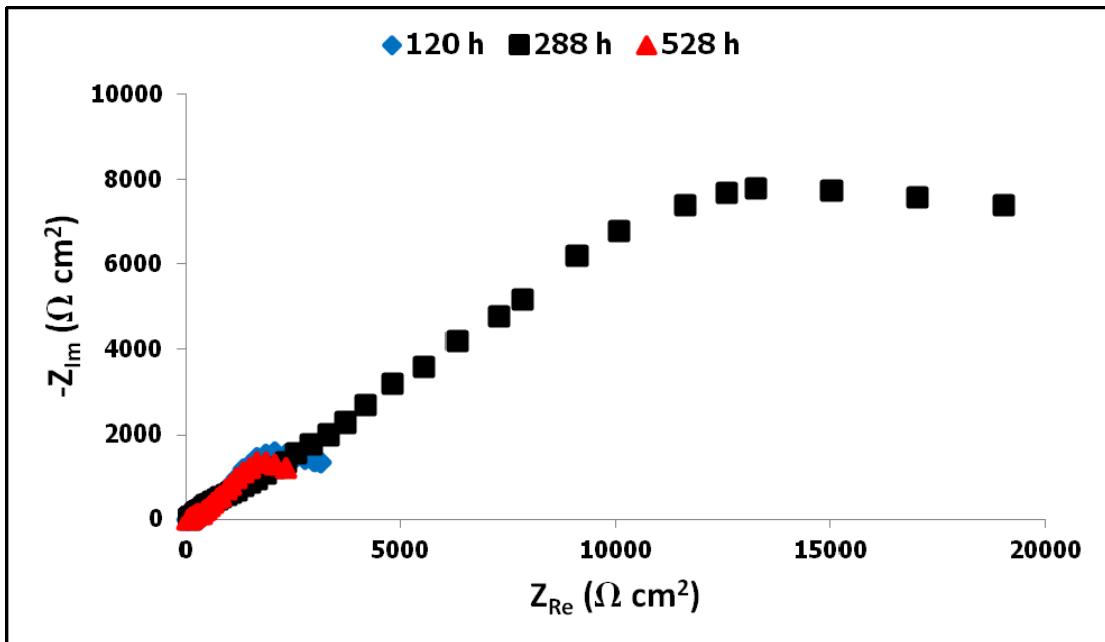
2 การเปรียบเทียบกราฟไนควิสต์ของสังกะสีบริสุทธิ์และสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15, 0.3 และ 1.0% โดยน้ำหนัก ที่เวลาแช่ 120, 288 และ 528 ชั่วโมง



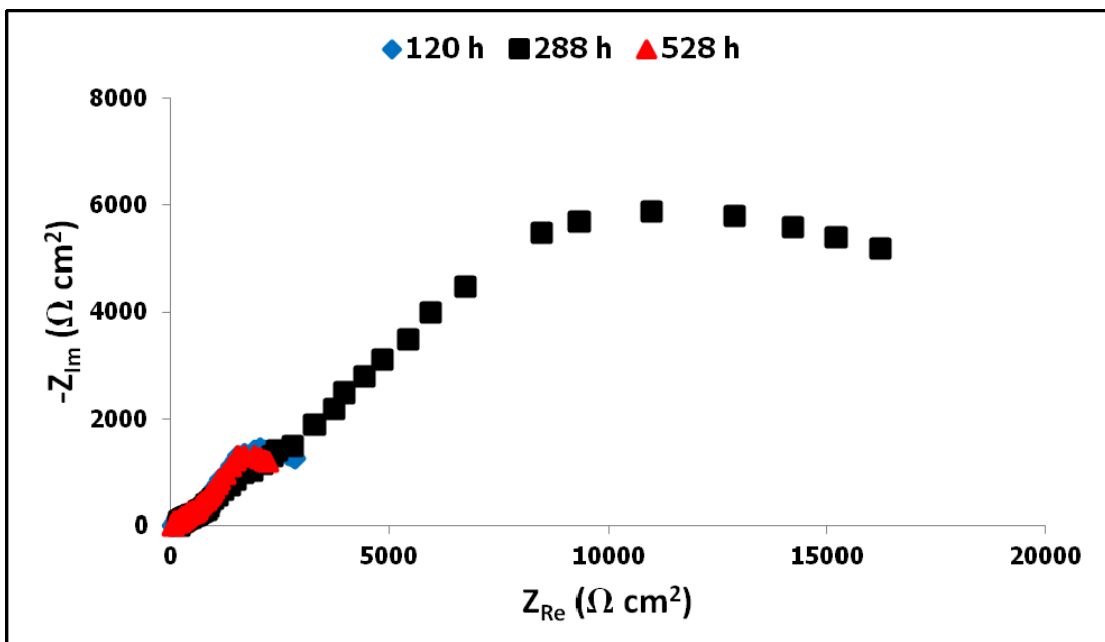
ภาพที่ ง.4 เปรียบเทียบกราฟไนควิสต์ของสังกะสีบริสุทธิ์หลังทำแอโนดิกโพลาริเซชัน ที่เวลาแช่ 120, 288 และ 528 ชั่วโมง



ภาพที่ ง.5 เปรียบเทียบกราฟไนควิสต์ของสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.15% โดยน้ำหนักหลังทำแอโนดิกโพลาริเซชัน ที่เวลาแช่ 120, 288 และ 528 ชั่วโมง



ภาพที่ ง.6 เปรียบเทียบกราฟไนควิสต์ของสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 0.3% โดยนำหนักหลังทำ แอนดิกโพลาไรเซชัน ที่เวลาแช่ 120, 288 และ 528 ชั่วโมง

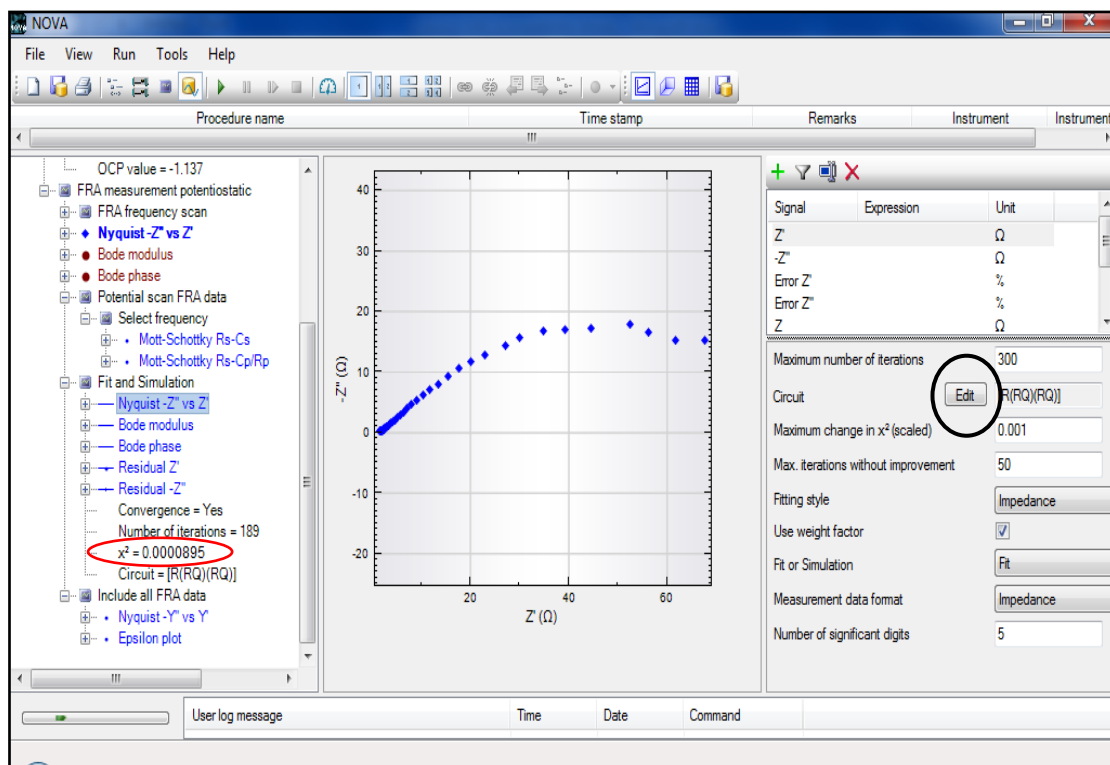


ภาพที่ ง.7 เปรียบเทียบกราฟไนควิสต์ของสังกะสีผสมอะลูมิเนียม 1.0% โดยนำหนักหลังทำ แอนดิกโพลาไรเซชัน ที่เวลาแช่ 120, 288 และ 528 ชั่วโมง

ภาคผนวก จ

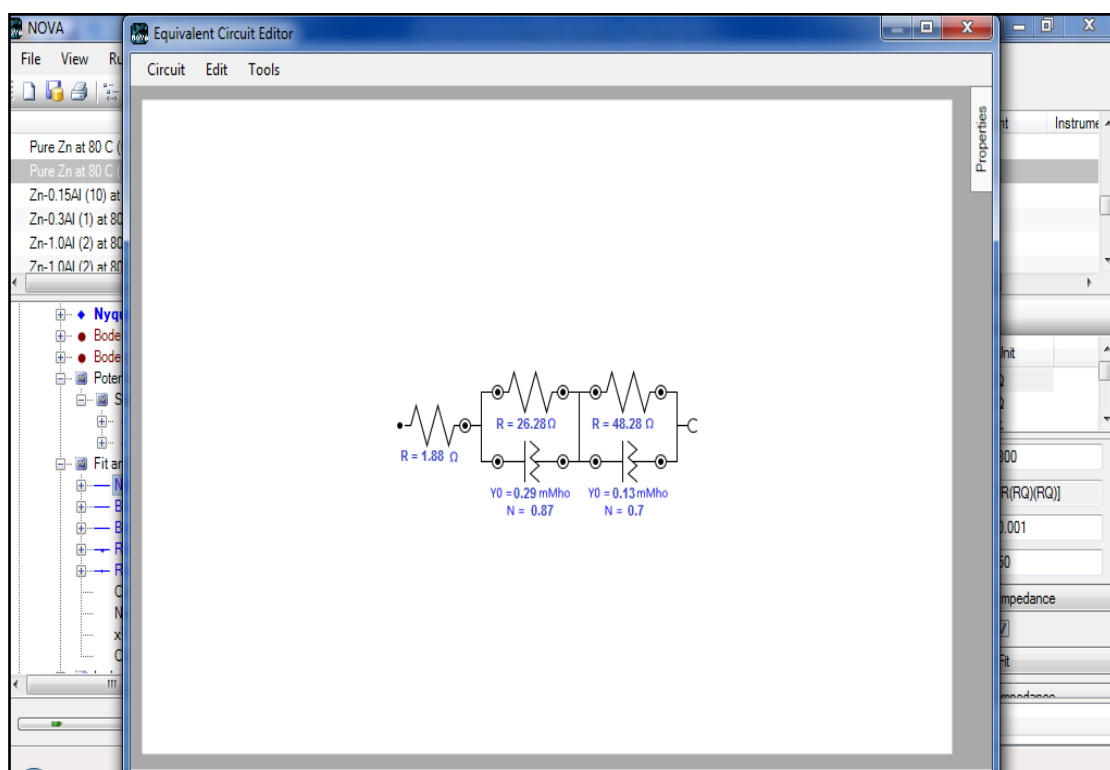
วิธีการวิเคราะห์หาวงจรไฟฟ้าสมมูล (Equivalent Circuit) โดยใช้โปรแกรม NOVA1.7

- 1 หลังจากการทดลองแล้ว ตัวโปรแกรมจะแสดงกราฟไนควิสต์ตามภาพที่ จ.1



ภาพที่ จ.1 แสดงกราฟไนควิสต์ที่ได้จากการทดลอง

2 กดปุ่ม Edit (วงกลมสีแดง) จากภาพ จ.1 แล้วตัวโปรแกรมจะแสดงหน้าต่าง Equivalent Circuit Editor ขึ้นมา หลังจากนั้นทำการจำลองโมเดลของวงจร (Fit and Simulation) โดยดูความคลาดเคลื่อนด้วยค่า Chi-square (χ^2) (วงกลมสีแดง) ตามภาพที่ จ.1 ซึ่งโดยทั่วไปต้องต่ำกว่า 10^{-3} จึงจะยอมรับได้ ถ้าได้ค่ามากกว่า 10^{-3} ต้องวิเคราะห์ใหม่โดยการเลือกวงจรอื่นๆ ที่มีอยู่ในตัวโปรแกรมจนกว่าจะได้วงจรที่เหมาะสม สำหรับกราฟไนควิสต์ที่แสดงในภาพที่ จ.1 วิเคราะห์ได้วงจร $[R_S(R_{OL}Q_{OL})(R_{IL}Q_{IL})]$ ตามภาพที่ จ.2 ที่มีค่า $\chi^2 = 0.0000895$



ภาพที่ จ.2 แสดงวงจรไฟฟ้าสมมูลที่วิเคราะห์ได้

หมายเหตุ

- 1 กราฟไนควิสต์ทั้งหมดที่แสดงไว้ในงานวิจัยนี้ได้จากการนำข้อมูลดิบของกราฟแต่ละกราฟในโปรแกรม NOVA1.7 ไปพล็อตลงใน Microsoft Excel เนื่องจากกราฟที่ได้จากตัวโปรแกรมไม่สามารถแสดงค่าอิมพีแดนซ์ ($-Z_{im}$ และ Z_{Re}) ในหน่วย $\Omega \text{ cm}^2$ ได้
- 2 ค่าทุกค่าในวงจรไฟฟ้าสมมูลที่ได้จากตัวโปรแกรม ต้องคูณด้วย 2.9 (พื้นที่ผิวชิ้นงาน) เพื่อให้แสดงอยู่ในหน่วย $\Omega \text{ cm}^2$ สำหรับค่าความต้านทานและ $\text{S cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ สำหรับค่าการเก็บประจุ

ภาคผนวก จ

การวัดขนาดเกรน (Grain Size Measurement) ด้วยวิธีการวัดจำนวนเกรนบนเส้นตรง [50, 51]

- 1 ถ่ายภาพโครงสร้างจุลภาคที่ทราบกำลังขยายจริง
- 2 เมื่อได้ภาพแล้ว ลากเส้นตรงอย่างสุ่ม 1 เส้นลงบนภาพนั้น แล้วนับจำนวนเกรนที่เส้นตรงเส้นนี้ตัดผ่าน
- 3 คำนวณหาจำนวนเกรนต่อหนึ่งหน่วยความยาวของเส้นทดสอบ (N_L) จากสมการ

$$N_L = \text{จำนวนเกรนบนเส้นทดสอบ} / \text{ความยาวจริงของเส้นทดสอบ}$$

โดยที่ความยาวจริงของเส้นทดสอบคำนวณจากความยาวของเส้นทดสอบที่ลากบนภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคหารด้วยกำลังขยายจริงของภาพนั้น

- 4 ใช้สมมติฐานว่าเกรนทุกเกรนมีขนาดเท่ากันและมีรูปร่างใกล้เคียงทรงกลม ดังนั้นขนาดเฉลี่ยของเกรน (ในรูปเส้นผ่านศูนย์กลาง) หาได้จาก

$$D = 3 / (2N_L)$$

หมายเหตุ วิธีนี้มีความคลาดเคลื่อนระดับหนึ่ง เนื่องจากการคำนวณใช้สมมติฐานว่าเกรนแต่ละเกรนมีความใกล้เคียงกันทั้งหมดและมีรูปร่างคล้ายทรงกลมมากที่สุด

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

- ชื่อ - นามสกุล** : นายธนพัฒน์ แก้วมณีกุล
- วัน - เดือน - ปีเกิด** : วันอังคารที่ 24 พฤศจิกายน 2530
- ที่อยู่** : บ้านเลขที่ 16/41 ซอยสุขุมวิท 68 ถนนสุขุมวิท
แขวงบางนา เขตบางนา กรุงเทพฯ 10260
- วุฒิการศึกษา** : เข้าศึกษาระดับมัธยมศึกษา โรงเรียนสิริรัตนาธร ปีการศึกษา 2543
: เข้าศึกษาระดับปริญญาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2549
: เข้าศึกษาระดับปริญญาโทบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2553